К. И. ИВАНОВ

ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ ПРОДУКТЫ И ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ РЕАКЦИИ АВТООКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

ГОСТОПТЕХИЗДАТ
1949

К. И. ИВАНОВ

Доктор химических наук, профессор

ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ ПРОДУКТЫ И ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ РЕАКЦИИ АВТООКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

Под редакцией
доктора технических наук, проф.
Н. И. ЧЕРНОЖУКОВА.



ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
НЕФТЯНОЙ И ГОРНО-ТОПЛИВНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
Москва 1949 Ленинград

14—5—4

АННОТАЦИЯ

Книга является научной монографией, посвященной современному состоянию вопроса о химизме реакций медленного окисления углеводородов молекулярным кислородом. В ней рассмотрены экспериментальные данные о природе перекисей, являющихся промежуточными продуктами процесса, и на основе их сделаны выводы о направлении и последовательности промежуточных реакций автоокисления нефтяных углеводородов.

Книга предназначена для работников научно-исследовательских институтов, преподавателей и студентов химических вузов и втузов; она будет также полезна для инженерно-технических работников, имеющих дело с производством и применением нефтепродуктов.

Ведущий редактор *Л. А. Львова* Техн. ред. *А. С. Полосина*

А07493. Подписано к печати 29/VIII 1949 г. Печ. л. 12 + 1 вкл.
Уч. изд. л. 13,95. Формат 60 × 92[1]/16. Колич. зн. в печ. л. 48000.
Тираж 1100 экз. Цена 13 руб. Зак. № 2119/81.

Типогр. «Кр. Печатник», Ленинград, Международный пр., 91

ПРЕДИСЛОВИЕ

Явление окисления нефтяных углеводородов кислородом воздуха привлекает постоянное внимание исследователей.

Интерес к этой проблеме вполне оправдан значением ее для самых различных отраслей промышленности. Разрешение ряда важных практических задач, связанных с грандиозным Сталинским планом развития науки и техники в нашей стране, как, например, интенсификация сгорания жидкого топлива, продление срока службы смазочных и изоляционных масел, борьба со смолообразованием при хранении продуктов крекинга, создание некоторых новых химических производств, зависит от разъяснения механизма процесса автоокисления углеводородов и их кислородных производных.

В самое последнее время самостоятельный интерес начинают приобретать органические перекиси, образующиеся в качестве промежуточных продуктов окисления углеводородов и кислородсодержащих органических соединений, в связи с тем, что они находят все более широкое применение в различных областях техники. Перекиси используются как инициаторы полимеризации ненасыщенных соединений в производстве синтетического каучука, как присадки, улучшающие воспламенение топлива в двигателях, как реагенты для органического синтеза и т. д.

Вместе с тем следует отметить, что существующие химические теории автоокисления принципиально различно объясняют это явление; накопленный большой экспериментальный материал, в значительной части рассеянный по страницам периодических журналов, относится главным образом к кинетической стороне процесса, содержит лишь ограниченные сведения о его химизме и в этой части носит порой противоречивый характер, что затрудняет создание единой точки зрения на химический механизм окисления углеводородов. Органические перекиси, их свойства и превращения оставались до сих пор весьма мало исследованным и разработанным разделом органической химии.

Лишь в самое последнее время стали известны новые данные, полученные в значительной своей части в СССР, проливающие свет на детали химических превращений, имеющих место при автоокислительных процессах. В последние годы опубликован ряд исследований, имевших целью выделение промежуточных продуктов, первоначально образующихся при автоокислении углеводородов и про-

стых эфиров в жидкой фазе, давших новые ценные сведения о структуре и свойствах этих соединений. Было найдено, что они относятся к классу органических гидроперекисей, оказывающихся таким образом первыми относительно устойчивыми промежуточными продуктами реакции, которые могут быть изолированы с помощью химических методов. Эти экспериментальные данные являются новым подтверждением перекисной теории и приводят к обобщениям, уточняющим природу и последовательность промежуточных реакций автоокислительного процесса. Так, строение выделенных перекисей (положение ОО-группы) указывает на направление первоначальной атаки кислорода на молекулы окисляемых веществ, а исследование их превращений в различных условиях дает возможность судить о роли перекисей в дальнейшем развитии процесса окисления.

В настоящей монографии собран материал, относящийся к химизму автоокислительных превращений углеводородов.

В первой главе сделана попытка обобщения существовавших до последнего времени взглядов на химическую сторону явления. Анализ развития этих взглядов за последние 50 лет свидетельствует о ведущей роли в этой области русской химической школы, создавшей теорию химизма окислительных процессов, наиболее достоверную и совершенную с современной точки зрения. Таковой является перекисная теория акад. А. Н. Баха, дополненная положениями цепной теории, развитой работами акад. Н. Н. Семенова и его учеников.

Вторая глава представляет собой очерк, характеризующий современное состояние химии органических перекисей и развитие методов их изучения. И в этой области значение исследований советских ученых весьма велико. В результате работ акад. Н. Д. Зелинского, С. С. Медведева, а также проведенных в нефтяной лаборатории Всесоюзного теплотехнического института был впервые получен ряд неизвестных ранее перекисных соединений. Строение перекисей (неорганических и органических) исследовалось акад. Л. В. Писаржевским. Новые реакции органических перекисей были открыты или изучались Н. А. Прилежаевым, акад. С. С. Наметкиным, С. С. Медведевым О. Г. Пипик, Ф. И. Березовской, Е. К. Варфоломеевой и др.

В третьей главе объединены новые исследования, посвященные выделению и изучению свойств перекисных соединений, первоначально возникающих при автоокислении углеводородов и простых эфиров в жидкой фазе, в том числе работы в этом направлении, выполненные в нефтяной лаборатории Всесоюзного теплотехнического института, которые рассмотрены более подробно. Следует отметить, что последние тесно связаны с предшествовавшими исследованиями других сторон механизма окисления углеводородов, которые велись во ВТИ с 1923 г. Сюда относятся работы Б. Г. Тычинина и Н. А. Буткова, открывших и изучивших независимо от Муре явление отрицательного катализа при автоокислении нефтяных продуктов, обширные исследования Н. И. Черножукова и С. Э. Крейна по окисляемости углеводородов нефтяных масел, явившиеся первыми систематическими работами, открывшими ряд явлений и закономерностей в этой области (эти работы опубликованы в известной монографии указанных авторов «Окисляемость минеральных масел») и др.

В четвертой главе сформулированы обобщения и выводы о направлении химических реакций начальной стадии окислительного процесса, которые могут быть сделаны на основе изучения строения промежуточных продуктов и их превращений.

В пятой главе эти выводы суммированы и изложены соображения о некоторых путях их практического использования.

В конце книги приведена обширная библиография, охватывающая основные работы, относящиеся к химизму окисления молекулярным кислородом, выполненные в СССР и за границей до 1948 г., имеющая целью дать в руки читателю, впервые знакомящемуся с этой областью, по возможности более полный справочный материал по вопросам теории процесса и его использования в технике.

Экспериментальные исследования Всесоюзного теплотехнического института, приведенные в этой книге и относящиеся к промежуточным продуктам и промежуточным реакциям автоокисления углеводородов и простых эфиров, выполнены автором в сотрудничестве с В. К. Савиновой, Е. Г. Михайловой, В. П. Жаховской и Т. А. Благовой в нефтяной лаборатории ВТИ в период 1939—1948 гг. Определения элементарного состава выделенных перекисей были сделаны в топливной лаборатории ВТИ под руководством А. И. Карелина.

Автор будет признателен за все указания о недостатках книги.

Москва, 1948 г.

К. Иванов

Глава I

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ УЧЕНИЯ ОБ АВТООКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССАХ. АВТООКИСЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОЦЕССОВ АВТООКИСЛЕНИЯ

Автоокислением принято называть окислительные процессы, совершающиеся самопроизвольно под влиянием молекулярного кислорода.

Происхождение термина автоокисление связано со следующими, давно установленными фактами: в то время, как при высоких температурах все без исключения органические соединения в присутствии молекулярного кислорода сгорают в углекислоту, воду, SO_2 и т. д., а большинство неорганических веществ окисляется в окислы, молекулярный кислород при обычной температуре является мало реакционноспособным; однако существует ряд веществ, способных преодолеть эту пассивность кислорода при относительно низких температурах и соединяться с ним при этих условиях. Происходящие при этом реакции были названы автоокислением.

Многочисленные наблюдения показывают, что в качестве первоначального продукта автоокисления образуются перекисные соединения, представляющие собой вещества, содержащие кислород в виде по меньшей мере двух связанных друг с другом кислородных атомов. Установлено, что роль этих перекисей в дальнейшем развитии процесса чрезвычайно велика. В ходе автоокисления эти неустойчивые, несущие запас легко отдаваемой энергии, соединения распадаются. Выделяющийся при этом в активной форме кислород, а согласно более поздним взглядам также и другие образующиеся свободные атомы или радикалы, или освобождающаяся при разложении перекисей энергия, вызывают или способствуют окислению (в последнем случае за счет кислорода воздуха) новых порций еще не прореагировавшего исходного вещества.

Эти представления основаны на положениях так называемой перекисной теории окислительных процессов, созданной А. Н. Бахом [1, 2] и одновременно К. Энглером [3, 4] на основе наблюдений над реакциями медленного окисления, идущими самопроизвольно без видимого притока энергии извне, и отнесенной первоначально только к подобным реакциям так называемого медленного сгорания. Характерной особенностью этих реакций считалась способ-

ность окисляемого вещества активировать молекулярный кислород при низких температурах, т. е. выводить его из свойственного ему при этих условиях инертного состояния за счет энергии, доставляемой самим окисляемым веществом.

Позднее были установлены многочисленные факты образования перекисей в первичной стадии реакций, так называемого вынужденного окисления, возникновение которых требует нагревания, т. е. подвода энергии извне.

Отсюда имеется возможность распространить понятие автоокисления и на окислительные процессы, совершающиеся под действием молекулярного кислорода при повышенных температурах. Основанием этому служит то обстоятельство, что эти реакции прежде всего следуют, во всяком случае первоначально, тому же механизму, т. е. начинаются с присоединения молекулярного кислорода и образования перекиси (дальнейшее их развитие возможно без поглощения внешней энергии — за счет выделяющейся теплоты реакции).

Эта точка зрения может быть обоснована рядом дополнительных веских соображений, в особенности если отвлечься от того, что отсутствие видимого поглощения внешней энергии должно быть обязательным признаком автоокислительного процесса. Строго говоря, и реакции медленного окисления либо получают во многих случаях в той или иной форме энергию извне, как, например, большинство реакций биологического окисления, развивающихся под влиянием солнечного света, либо совершаются под действием посторонних катализаторов, которые если не повышают энергию системы[1], то во всяком случае способствуют прохождению реакции с пониженной энергией активации.

Наконец, последнее условие, характеризующее автоокисление, также удовлетворяется как при низкотемпературном, так и при высокотемпературном окислении молекулярным кислородом; в том и в другом случае энергия, необходимая для развития процесса, доставляется окисляемым телом. Справедливость этого положения вытекает из следующих соображений, согласующихся с перекисной теорией и экспериментальными наблюдениями. Первоначальная реакция образования перекиси обладает большей или меньшей в различных случаях энергией активации. На последнюю расходуется то тепло (или энергия в иной форме), поглощением которого извне обусловлено начало большинства изученных реакций окисления молекулярным кислородом. Сама по себе реакция образования перекиси (как показывает опыт [5]), как и последующий распад возникшей перекиси, идет с выделением тепла, сопровождаемым уменьшением общего запаса энергии системы за счет энергии окисляемого

[1] Одно из основных положений прежних классических представлений о катализе — что катализатор не вносит своей энергии в систему, а лишь снижает пассивное сопротивление реакции (Оствальд, Бредиг) — оправдывается на практике на относительно небольшом числе примеров и в настоящее время может быть признано строго справедливым только в идеальном случае. Известны факты, когда катализатор расходует свою энергию, как, например, при катализе платиной реакций медленного горения (А. Бах [2]) и во многих других случаях.

вещества, чем обусловлен наблюдаемый экзотермический эффект окислительного процесса.

Таким образом, если допустить единый механизм для начальной стадии всех явлений окисления молекулярным кислородом, то с энергетической точки зрения разница между процессами медленного и вынужденного (требующего для своего начала нагрева) окисления в их начальной фазе лишь в том, что высота энергетического барьера[1], который должна преодолеть система, прежде чем начать реагировать, во втором случае больше.

Тогда основными признаками автоокисления, помимо способности процесса развиваться за счет энергии окисляемого вещества, остаются:

1) присоединение кислорода в виде целой молекулы к окисляемому телу с образованием перекиси,

2) особая роль последней как автокатализатора процесса.

Отсюда, основываясь на новых экспериментальных данных, заставляющих полагать, что первоначальное возникновение перекисей является стадией, общей для всех явлений окисления молекулярным кислородом, можно сформулировать следующее общее определение автоокислительных процессов.

Под термином автоокисление следует понимать окисление молекулярным кислородом, катализируемое промежуточно образующимися перекисными соединениями.

Определение это подчеркивает то основное положение, что главной особенностью процессов автоокисления является не столько самопроизвольное возникновение (часто кажущееся), сколько самопроизвольное их развитие.

Окислению органической материи молекулярным кислородом принадлежит огромная роль в многочисленных явлениях, происходящих в природе, а также среди химических процессов, используемых в технике.

Во всех биологических окислительных реакциях, служащих источником энергии для жизненных явлений, окислительным агентом является молекулярный кислород. Реакции автоокисления являются основой дыхательных процессов в животных организмах, ими же обусловлены быстрое разрушение в них и ассимиляция пищевых веществ. Автоокислительные реакции регулируют жизнедеятельность растительной клетки.

Окисление растительной материи кислородом воздуха является причиной таких явлений природы, как самовозгорание и пожары лесных и торфяных массивов в жаркое время года.

Техническое значение реакций автоокисления огромно. Оно основано на их решающей роли в явлениях сгорания топлива, при изменении различных материалов под действием воздуха и, наконец, во многих промышленных процессах.

[1] Характеризуется величиной энергии активации реакции образования перекиси.

АВТООКИСЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

Одним из наиболее интересных и важных разделов учения об окислительных процессах является автоокисление углеводородов.

Почти все многообразные пути технического использования нефти и получаемых из нее продуктов связаны с явлением окисления составляющих их углеводородов кислородом воздуха.

Окислительные превращения углеводородов начинают собой процесс горения нефтяного топлива. От разъяснения механизма этих так называемых предпламенных реакций зависит решение таких важнейших проблем, как интенсификация сгорания топлива и борьба с детонацией в двигателях. Этим вопросам посвящена обширная литература, в том числе ряд работ, трактующих химическую сторону явления [6, 7, 8, 9, 10, 11, 12][1].

Автоокислению углеводородов принадлежит главная роль в процессе «старения» смазочных и изоляционных масел в условиях их эксплоатации [13, 14, 15, 16, 17 и др.], а также в явлении смолообразования при хранении бензинов крекинга [18, 19]. Наконец, окислительные реакции используются для расщепления тяжелых нефтяных углеводородов с целью получения бензина (процесс К. Дубровая [20]).

С другой стороны, процессы окисления имеют большое значение в проблеме использования нефти и природных газов как источника химического сырья. Природные и промышленные углеводородсодержащие газы, жидкие и твердые углеводороды нефти могут быть превращены путем окисления кислородом воздуха в такие ценные химические продукты, как формальдегид и его гомологи [21, 22, 23, 24, 25, 10, 26], различные спирты [27, 28], муравьиную, уксусную и высшие органические кислоты[2], в том числе и те, которые могут служить для мыловарения [29, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41], приготовления синтетических пищевых жиров [41], для получения искусственных восков [42] и олифы [43], как исходные материалы для синтеза пластических масс и т. д. Некоторые из этих процессов реализованы в настоящее время в полупромышленных и промышленных масштабах у нас и за границей, несмотря на не разрешенные еще полностью затруднения в части разделения и очистки получаемых продуктов. Наконец, следует упомянуть, что окисление воздухом тяжелых нефтяных остатков уже давно используется в технике для получения асфальта.

В самое последнее время самостоятельное промышленное значение получили также органические перекиси, образующиеся в качестве промежуточных продуктов автоокисления углеводородов. Согласно новым исследованиям последние, наряду с другими перекисными соединениями (в том числе синтезированными с помощью

[1] Цитируются некоторые важнейшие исследования, относящиеся к химизму окисления бензиновых углеводородов в паровой фазе.

[2] Состав отдельных групп соединений в продуктах окисления высших углеводородов был исследован: А. Петровым и З. Ивановым [см. 37], П. Шорыгиным и А. Крешковым [31], Ф. Фишером [29], Кельбером [30] (кислоты): С. Наметкиным совместно с Зворыкиной [32] и Теневой [33], А. Петровым, Е. Соколовой и М. Федотовой [34] (альдегиды и спирты).

H_2O_2), могут быть использованы как инициаторы полимеризации ненасыщенных соединений в процессе производства синтетического каучука [44, 45, 46, 47], как добавки, улучшающие воспламеняемость топлива в двигателях Дизеля [48, 49, 50, 51], как реагенты для органического синтеза [119, 120].

Этот далеко не полный перечень путей технического приложения реакций автоокисления углеводородов дает представление об их огромном практическом значении.

ТЕОРИИ (ХИМИЧЕСКИЕ) ОКИСЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ

Из многочисленных теорий, предложенных для объяснения механизма окислительных процессов, совершающихся под влиянием элементарного (молекулярного) кислорода, мы рассмотрим здесь наиболее важные — перекисную, гидроксиляционную, теорию дегидрирования и альдегидную теорию, описывающие химическую сторону явления. В заключительных разделах этой главы будут изложены более новые представления, являющиеся развитием главным образом перекисной теории на основе законов цепной кинетики и учения о свободных радикалах.

Перекисная теория

Наиболее обоснованной, с точки зрения согласия с экспериментальными фактами, и в настоящее время общепризнанной является перекисная теория окислительных процессов. Она возникла на основе учения об автоокислительных явлениях [55, 56] и была сформулирована в 1896—1897 гг. одновременно и независимо друг от друга акад. А. Н. Бахом [1, 2] в результате наблюдений над процессами медленного окисления в животных и растительных организмах и К. Энглером [3, 4], приложившим ее к окислению главным образом неорганических веществ.

Основное положение перекисной теории заключается в том, что при автоокислении кислород присоединяется к окисляемому телу А в виде целой молекулы, переходящей при этом из недеятельного в активное состояние. Последнее характеризуется разрывом одной из связей, удерживающих атомы кислорода в молекуле O_2:

$$O=O \rightarrow -O-O-$$

Образующиеся первичные продукты присоединения AO_2 являются перекисями и характеризуются особыми химическими свойствами:

$$A+O_2=AO_2$$

Они содержат группу —O—O—, в которой половина кислорода находится в слабо связанном, активном состоянии и легко реагирует с другими веществами.

Такие перекиси могут окислять не только исходное вещество А по схеме:

$$AO_2+A=2AO$$

но и другие вещества В, не способные окисляться непосредственно молекулярным кислородом, во всяком случае при низких температурах (сопряженное или индуцированное окисление):

$$AO_2+B=AO+BO$$

Индуцированное окисление идет иногда настолько энергично, что, как считает Шонбейн [55], окисляется даже двухатомный кислород, переходя при этом в озон (образование озона наблюдается при автоокислении фосфора), или присутствующая в системе вода, образующая перекись водорода.

Перекисная теория лучше какой-либо другой из современных теорий, трактующих химизм окислительных процессов, согласуется с экспериментальными наблюдениями. Первоначальное образование перекисей при автоокислении ряда веществ установлено еще в конце прошлого столетия А. Бахом, а позже многими другими исследователями. В настоящее время известны процессы, где перекиси являются главным и практически единственным продуктом реакции (например, окисление газообразным кислородом трифенилметила в бензольном растворе [57], альдегидов, тетрагидронафталина [58, 59] и циклогексена [60] в жидкой фазе и др.).

Перекисная теория объясняет ряд экспериментально установленных фактов, в первую очередь самоускорение автоокислительных процессов, обусловленное каталитической ролью промежуточно образующихся перекисей. Неоднократно наблюдалось, что искусственное добавление перекисей к окисляемому веществу, в противоположность добавлению конечных продуктов (спиртов, в особенности вторичных, кетонов[1]), сильно ускоряет окислительный процесс. Катализ промежуточными продуктами следует считать, как сказано выше, важнейшим признаком явлений автоокисления.

Согласно представлениям Баха, образованию относительно устойчивых перекисей при автоокислении предшествует мимолетное появление крайне нестабильных и химически активных соединений перекисного же характера, возникающих в результате первичного акта взаимодействия молекулы кислорода с окисляющимся веществом. Подтверждением этого предположения считается, например, тот факт, что бензальдегид в момент его окисления кислородом воздуха оказывает на присутствующие в зоне реакции вещества гораздо более энергичное окисляющее действие, чем гидроперекись бензоила [61], являющаяся первым устойчивым продуктом окисления бензальдегида. Предполагается, что эти первичные перекиси, названные «мольокисями», претерпевают в ходе окислительного процесса интрамолекулярную перегруппировку и стабилизируются, превращаясь в обычные перекиси, которые могут быть выделены и исследованы обычными химическими методами.

Столь же успешно, как и другие области автоокислительных превращений, перекисная теория объясняет явления окисления углеводородов молекулярным кислородом.

[1] Добавление альдегидов оказывает ускоряющее действие благодаря тому, что они сами легко образуют перекиси в присутствии кислорода.

Для многочисленных случаев автоокисления ненасыщенных углеводородов (пентена, гексена, пинена, фульвенов) образование перекисей экспериментально установлено и другими исследователями [62, 63, 64, 65] [4]. Было отмечено [9] появление органических перекисей при окислении кислородом воздуха насыщенных углеводородов (пентана, гексана, октана) в паровой фазе. Исследование химической природы перекисей, образующихся при парофазном окислении насыщенных углеводородов (нормального и изогептанов, циклогексана и метилциклогексана), выполненное во Всесоюзном теплотехническом институте, показало присутствие в них диоксиметилпероксида, оксиметильных производных алкильных и оксиалкильных гидроперекисей, а также, повидимому, диалкильных перекисей [11, 12].

Представления о механизме окисления углеводородов кислородом воздуха на основе перекисной теории были развиты Каллендаром [6] для насыщенных и Зелинским и Борисовым [69], Штаудингером [66] и другими авторами [18, 67, 68] — для ненасыщенных углеводородов.

Каллендар [6] предлагает следующую схему начальной стадии автоокисления предельных углеводородов:

$$R-CH_2-CH_2-R+O=O \rightarrow \begin{cases} R-CH_2-C(H)(O-O-H)-R & \text{гидроперекись} \\ R-CH_2-OO-CH_2-R & \text{диалкильная перекись} \end{cases}$$

считая, что альдегиды, вода, органические кислоты, окись углерода и другие соединения, обнаруживаемые в продуктах реакции, появляются в результате дальнейших превращений, образующихся первоначально, согласно приведенной схеме алкильных гидроперекисей и перекисей.

Согласно представлениям Штаудингера [66] и Б. Брукса [18], принятым и использованным многими другими исследователями, молекулярный кислород при обычных и умеренно высоких температурах присоединяется к олефинам по месту двойной связи, образуя симметричные циклические перекиси:

$$RCH=CH_2+O_2 \rightarrow R-\underset{|}{CH}-\underset{|}{CH_2} \rightarrow RCHO+HCHO$$
$$\qquad\qquad O-O$$

Сколько-нибудь надежное доказательство подобной структуры перекисей олефиновых углеводородов этими авторами, однако, не получено.

На основе обстоятельных экспериментальных исследований Ленер [68] дает схему окисления этилена при температурах 410—600°, также предусматривающую первоначальное образование перекиси

Продукт присоединения
$$H_2C{-}O{-}O{-}CH_2 \ \xleftarrow{\text{Активация}}\ CH_2{=}CH_2 + O_2 \xrightarrow{\text{Непосредственное окисление}} 2HCHO$$

$$2HCHO \xrightarrow{+H_2O_2} CH_2OH{-}O{-}O{-}CH_2OH$$

$$H_2C{-}O{-}O{-}CH_2 \xrightarrow{+H_2O} H_2C{-}O{-}CH_2 + H_2O_2 \longrightarrow CH_2OH{-}O{-}O{-}CH_2OH$$

$$H_2C{-}O{-}O{-}CH_2 \xrightarrow{+O_2} 2H_2O+2CO$$

$$2HCOOH+H_2 \xleftarrow{\text{Разложение}} CH_2OH{-}O{-}O{-}CH_2OH$$

$$CH_2OH{-}O{-}O{-}CH_2OH \xrightarrow{\text{Разложение}} H_2O+HCHO+HCOOH$$

$$H_2C{-}O{-}O{-}CH_2 \xrightarrow{+C_2H_4} 2\ H_2C{-}O{-}CH_2 \xrightarrow{\text{Перегруппировка}} CH_3CHO \xrightarrow{\text{Окисление}} HCHO+HCOOH$$

$$2HCOOH+H_2 \longrightarrow CO+H_2O \ \text{и}\ CO_2+H_2$$

$$HCHO+HCOOH \longrightarrow CO+H_2O \ \text{и}\ CO_2+H_2 \longleftarrow H_2O+HCHO+HCOOH$$

Следующий гипотетический перекисный механизм окисления ацетилена молекулярным кислородом:

$$HC{\equiv}CH+O_2 \rightarrow \underset{O-O}{HC{=}CH} \xrightarrow{+O_2} HCOOH+CO_2$$

$$\downarrow$$

$$\underset{O\quad O}{\overset{}{CH{-}CH}}\ (O{=}CH{-}CH{=}O) \rightarrow HCHO+CO$$

был предложен Боденштейном [67].

Гидроксиляционная теория

Одной из распространенных теорий окисления до последнего времени была теория гидроксилирования, развитая главным образом Боном и его учениками [52], согласно которой окисление, в частности углеводородов, осуществляется путем последовательного включения атомов кислорода между C и H атомами молекулы углеводорода.

Возникающие таким образом гидроксильные соединения могут, по мнению Бона, накапливать новые OH-группы или, теряя воду, разлагаться тем или иным путем. При этом предполагается, что в качестве промежуточных продуктов образуются нестойкие вещества, содержащие два гидроксила у одного C-атома, быстро распадающиеся с образованием более стабильных продуктов.

Гидроксиляционная схема медленного окисления этана

$$H_3C-CH_3 \rightarrow CH_3-CH_2OH \rightarrow CH_3-CH{\langle}^{OH}_{OH}$$

$$\downarrow$$

$$H_2O+CH_3-C{\langle}^{O}_{H}$$

$$\downarrow$$

$$CO+H_2O+HC{\langle}^{O}_{H} \rightarrow HC{\langle}^{O}_{OH} \rightarrow O{=}C{\langle}^{OH}_{OH}$$

$$HC{\langle}^{O}_{OH} \rightarrow H_2O+CO \qquad O{=}C{\langle}^{OH}_{OH} \rightarrow H_2O+CO_2$$

Первичным продуктом окисления углеводородов согласно гидроксиляционной теории является спирт. Перекиси, по представлению Бона, возникают в результате окисления альдегидов, образующихся в ходе процесса, и, таким образом, имеют вторичное происхождение. Только при окислении ацетилена он допускает образование перекиси как первоначального продукта реакции.

Основные возражения против гидроксиляционной теории заключаются:

1. В отсутствии экспериментальных доказательств того, что спирты являются первичными продуктами окисления углеводородов. Так как альдегиды окисляются гораздо легче спиртов, количество последних в продуктах реакции должно бы быть больше, в то время как в условиях окисления при обычном давлении всегда наблюдается обратная зависимость. Тот факт, что при окислении углеводородов при повышенном давлении в паровой фазе количество образующихся алкоголей превышает выход альдегидов [53], нет оснований считать подтверждением первичной природы спиртов. Последние могут, например, появляться в данном случае в результате восстановления альдегидов водородом (всегда присутствующим среди продуктов парофазного окисления насыщенных углеводородов); эта реакция, как известно, ускоряется давлением.

2. В появлении в последние годы все новых убедительных свидетельств образования перекисей в качестве первых относительно устойчивых продуктов взаимодействия углеводородов с элементарным кислородом.

В связи с этим следует отметить, что исходным материалом в экспериментальных работах Бона и его учеников служили главным образом простейшие газообразные углеводороды, начинающие окисляться лишь при высоких температурах, при которых проследить первичное образование перекисей крайне трудно вследствие их неустойчивости в этих условиях. Исследователи, установившие возникновение перекисей в начальной стадии окисления ненасыщенных, а в последние годы и насыщенных углеводородов, исходили из более высокомолекулярных соединений, начинающих реагировать с кислородом (в парообразном состоянии) при гораздо более низкой температуре.

3. В том, что перекиси, образующиеся при окислении альдегидов (ацильные гидроперекиси), никак не могут быть отождествлены

с перекисными соединениями, выделенными в начальной фазе окисления углеводородов, принадлежащими к классу алкильных гидроперекисей и их оксиалкильных производных.

4. В том, что с точки зрения существующих данных об энергии разрыва атомных связей первоначальное образование перекисей при окислении углеводородов более вероятно, так как должно происходить при более низкой температуре, чем возникновение гидроксильных соединений, требующее предварительной диссоциации молекулы кислорода на атомы. Как известно, на образование атомного кислорода из молекулы O_2 расходуется 117 *ккал*, в то время как энергия разрыва алифатической С—С связи не превышает 77 *ккал*, а С—Н связи — 92 *ккал* (для вторичных и третичных С—Н связей, повидимому, еще меньше).

5. Наконец, в том, что, как недавно было показано [54] на примере окисления высокомолекулярных парафинов в жидкой фазе, алкоголи задерживают реакцию, являясь явно выраженными ингибиторами окислительного процесса.

Приведенные данные и вытекающие из них соображения заставляют считать, что механизм Бона не подтверждается экспериментальными наблюдениями.

Теория дегидрирования

Отличная от приведенных выше взглядов точка зрения лежит в основе механизма автоокислительных процессов, предложенного Виландом [70].

Тесно связывая явления окисления с явлениями восстановления, Виланд считает, что автоокисление сопровождается не активированием кислорода (как это следует из теории Баха), а (в случае органических веществ) активированием связанного водорода. По его мнению прямое присоединение кислорода, как первичный акт окислительного действия, имеет место лишь при окислении ненасыщенных систем. Гораздо чаще встречающиеся случаи окисления формально насыщенных (органических) соединений основаны на отнятии от них водорода, т. е. на явлениях д е г и д р и р о в а н и я, которым часто предшествует присоединение воды. Вообще роли воды Виланд отводит большое значение, полагая, что присутствие ее является необходимым условием возникновения окислительного процесса.

Окисление альдегида, например, происходит согласно данной схеме следующим путем:

$$R{-}C{\lesssim}^{O}_{H} + H_2O \rightarrow R{-}C{\lesssim}^{OH}_{\substack{OH\\H}} \xrightarrow{-2H} R{-}C{\lesssim}^{O}_{OH}$$

Альдегид — Присоединение воды — Акцептор — Дегидрирование — Кислота

Виланд различает два направления в механизме первоначального действия элементарного кислорода (молекула которого рассматривается им как ненасыщенное соединение) при процессах окисления органических веществ, идущих в условиях не слишком высоких температур:

1) присоединение О = О как ненасыщенной системы к ненасыщенным же системам;

2) к двойной связи О = О присоединяются два атома водорода, отщепляющиеся от окисляемого вещества; при этом возникает перекись водорода:

$$RH_2 + O_2 \rightarrow R + H{-}OO{-}H$$

Эта, образующаяся в качестве первоначального промежуточного продукта автоокисления, перекись водорода, а не кислород, является тем активным агентом, который окисляет затем исходное вещество:

$$R + H{-}OO{-}H \rightarrow RO + H_2O$$

Когда же автоокисление органического вещества происходит под действием постороннего катализатора, последний взаимодействует не с кислородом, а с отщепляемым водородом, активируя его.

Свои взгляды на общность механизма восстановительных и окислительных явлений Виланд иллюстрирует на примере реакций, идущих под влиянием металлических катализаторов (палладий и другие металлы платиновой группы, железо). При процессах восстановления, например, происходит сначала присоединение водородистого палладия к гидрируемому веществу, после чего от образовавшегося комплекса отщепляется металлический Pd:

$$A + PdH \rightarrow APdH \rightarrow AH + Pd$$

При окислении, наоборот, присоединяется металл, выделяющийся затем в виде водородистого соединения:

$$AH + Pd \rightarrow AHPd \rightarrow A + PdH$$

Таким образом, в противоположность теории Баха первичным актом автоокисления большинства органических веществ, по представлениям Виланда, является отнятие водорода. Лишь при окислении ненасыщенных соединений он допускает первичное образование органических перекисей.

К теории Виланда близко примыкают взгляды Льюиса [71], который, критикуя перекисную теорию и факты, приводимые в пользу ее Каллендером, считает, что первичной реакцией окисления насыщенных углеводородов является отщепление водорода под действием молекулярного кислорода с появлением воды и ненасыщенного остатка, из которого далее могут образоваться перекиси и альдегиды. Подобного же мнения в отношении механизма автоокисления алканов придерживаются и другие [7] и [72].

Исследования, специально предпринятые для экспериментальной проверки теории Виланда, а также новые данные из области окисления насыщенных и ненасыщенных углеродистых соединений молекулярным кислородом, не подтверждают основного положения этой теории о первичной роли реакции дегидрирования при окислительных процессах в том виде, как это представляет себе Виланд.

Так, А. Н. Бах и К. Николаев [73] исследовали реакцию окисле-

ния этилового спирта хиноном, следующую, по Виланду, дегидрогенизационному механизму:

$$CH_3-CH_2-OH+C_6H_4O_2 = CH_3-CHO+C_6H_4(OH)_2$$

При этом они нашли, что окисляющее действие хинона обусловлено не тем, что он непосредственно отнимает у окисляемого вещества два атома водорода, а тем, что он переходит в перекисную форму, присоединяя воду (реакция эта идет только в присутствии воды). Образовавшаяся гидроперекись $HO-C_6H_4-OO-H$ отдает затем свой активный кислород окисляемому телу, раскисляясь до гидрохинона:

$$CH_3-CH_2-OH+HO-C_6H_4-OO-H = CH_3-CHO+C_6H_4(OH)_2+H_2O$$

Далее, в настоящее время известен ряд окислительных превращений, для которых первичная природа образующихся перекисей исчерпывающе доказана, более того, установлено, что при известных условиях они являются главным и практически единственным продуктом реакции.

Примером такого процесса является окисление трифенилметила, который, как показал Гомберг [57], в бензольном растворе при комнатной температуре моментально присоединяет молекулярный кислород, количественно превращаясь в перекись трифенилметила, выпадающую из раствора:

$$2(C_6H_5)_3C^{\cdot}+O_2 = (C_6H_5)_3C-OO-C(C_6H_5)_3$$

В последнее время изучены реакции автоокисления алкеновых и циклоалкеновых углеводородов, а также насыщенных соединений (циклоалканов и простых эфиров) в жидкой фазе (см. гл. III и IV настоящей книги). Исследование строения образуемых этими соединениями первичных перекисей показало, что они являются результатом присоединения молекулярного кислорода (по C—H связи) как к ненасыщенным, так и к насыщенным веществам с сохранением состава и всех деталей структуры исходных молекул (в том числе двойной связи у алкенов и циклоалкенов) неизменными.

Все эти факты опровергают основные положения теории Виланда и его последователей о присоединении кислорода только к предварительно дегидрированной молекуле в результате действия на нее образующейся сначала перекиси водорода и возможности первичного образования органических перекисей лишь при окислении ненасыщенных соединений.

Вместе с тем следует отметить, что, как будет подробнее изложено ниже[1], один из вариантов современной трактовки неясных еще промежуточных ступеней механизма включения молекулярного кислорода по C—H связи в первичной стадии автоокисления углеводородов и других органических соединений допускает первоначальный отрыв водорода от молекулы окисляемого вещества, но не в той форме, как полагает Виланд (отщепление молекулы H_2 с образованием олефиновых соединений), а путем диссоциации ее на свободные атом H

[1] См. главу IV настоящей книги.

и органический радикал $R^{\cdot}$ (в результате начинающейся затем цепной окислительной реакции $R^{\cdot}$ дает с кислородом перекисный радикал $R-OO^{\cdot}$, который вновь присоединяет водород с образованием устойчивой гидроперекиси $R-OO-H$).

Такая диссоциация предшествует, повидимому, не только окислительным, но и многим другим цепным превращениям углеводородов.

Альдегидная теория

Заканчивая обзор существующих теорий, предложенных для объяснения химизма автоокислительных процессов, следует упомянуть о теориях, базирующихся на раннем появлении альдегидов в продуктах окисления органических веществ, трактующих в связи с этим образование альдегидов как первичную ступень реакции.

Примером подобной теории служит схема автоокисления алканов Попа, Дикстра и Эдгара [8].

На основании проведенного ими исследования окисления пяти изомерных октанов кислородом воздуха в паровой фазе по методу потока эти авторы считают, что в качестве первых продуктов реакции образуются альдегиды и вода (перекисей обнаружены только следы, спирты совсем не найдены). В связи с этим, а также исходя из однотипности температурных кривых окисления *н*-октана и гептилового альдегида, указанные авторы предложили следующую схему окисления алканов, интерпретируемую на примере *н*-октана:

$$CH_3(CH_2)_6CH_3+O_2 \rightarrow CH_3(CH_2)_6CHO+H_2O$$

Октиловый альдегид окисляется затем в гептиловый альдегид с одновременным образованием окиси углерода и воды:

главная реакция:

$$CH_3(CH_2)_6CHO+O_2 \rightarrow CH_3(CH_2)_5CHO+H_2O+CO;$$

побочная реакция:

$$CH_3(CH_2)_6CHO+1^1/_2O_2 \rightarrow CH_3(CH_2)_5CHO+H_2O+CO_2$$

и т. д. с последовательным образованием альдегидов, имеющих каждый раз на один атом углерода меньше предыдущего.

Сравнивая результаты окисления пяти изомерных октанов, авторы высказывают предположение, что окисление алканов начинается с метильной группы, расположенной на конце наиболее длинной открытой углеродной цепи.

Схема этих авторов, используемая, кстати сказать, и в настоящее время довольно часто для объяснения механизма автоокисления углеводородов [74], не может считаться достоверной вследствие дефектов положенного в ее основу опытного материала (несовершенство примененной авторами методики отбора и исследования промежуточных продуктов), благодаря чему она не подтверждается данными позднейших, более точных исследований. Поп, Дикстра и Эдгар окисляли углеводороды в стеклянной аппаратуре, промежуточные продукты реакции собирались и накапливались вместе с реакционной водой (и, кстати сказать, не идентифицировались). Эти условия, разумеется, не позволяют обеспечить сохранение обра-

зующихся перекисных соединений, почему они и не были найдены в продуктах окисления. Некоторые группы промежуточных соединений, как, например, кетоны и связанные кислоты, вовсе не определялись.

Сопоставление данных Поп, Дикстра и Эдгара с полученными в 1933—1937 гг. в нашей лаборатории результатами исследования окисления *н*- и изогептанов, а также циклоалкановых углеводородов в паровой фазе [10, 11, 12], показывает, что применение предосторожностей, уменьшающих вероятность разложения промежуточных перекисных соединений (проведение окислительного процесса и накопления перекисей в кварцевой аппаратуре, «замораживание» реакции путем резкого охлаждения реакционной смеси по выходе из реакционной трубки, использование метода фракционированной конденсации продуктов окисления), позволяет выделить из продуктов парофазного окисления насыщенных углеводородов до 30% перекисей от веса прореагировавшего углеводорода.

Таким образом, ненахождение этими авторами перекисей в продуктах реакции при примененной ими методике исследования не дает оснований игнорировать перекисную теорию и считать альдегиды первоначальным продуктом окисления углеводородов.

Предположение Поп, Дикстра и Эдгара, что окисление насыщенных алифатических углеводородов начинается с конечного углеродного атома наиболее длинной углеродной цепи, сопровождаясь последовательным укорачиванием ее путем образования CO, H_2O и альдегидов с постепенно уменьшающимся числом углеродных атомов в молекуле, не подтверждается в цитированном исследовании [10] такими фактами, как наблюдавшееся при окислении *н*-гептана преимущественное образование низшего порядка устойчивых промежуточных соединений, в том числе альдегидов во всех температурных стадиях, а также присутствие большого количества кетонов в продуктах реакции (последние не могут возникать в результате окисления крайних С-атомов углеродной цепи)[1].

ЦЕПНОЙ МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ АВТООКИСЛЕНИЯ

Ни одна из рассмотренных выше теорий, предложенных для описания химической стороны механизма окисления молекулярным кислородом, не в состоянии объяснить некоторые характерные особенности, присущие этим явлениям, как, например, существование индукционного периода, предшествующего видимой реакции; чрезвычайно резкое действие иногда ничтожных следов посторонних примесей на скорость процесса; аналогичное влияние стенок реакционного сосуда и их состояния; явление отрицательного катализа при автоокислении и т. д.

[1] Как впервые показано Медведевым и Алексеевой [75], кетоны являются главным продуктом распада перекисей типа $\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>CH{-}OO{-}H$.

Истолкование этих фактов оказалось возможным в результате пересмотра прежних представлений о кинетике химических превращений на базе развития в течение последних 30 лет учения о цепных реакциях, ставшего ныне одним из основных разделов химической кинетики.

Общие положения цепной теории

В 1913 г. Боденштейн [76], исследуя фотохимическую реакцию соединения хлора с водородом, установил, что на каждую активированную светом молекулу хлора образуется в отклонение от закона Эйнштейна от 10^5 до 10^6 молекул HCl, и предположил, что это явление можно объяснить, только допуская цепной механизм реакции.

Наиболее простой схемой реакционной цепи для этого случая является следующая [77].

I.	$Cl_2+h\nu=2Cl^{\cdot}$	Первичная реакция
II.	$H_2+Cl^{\cdot}=HCl+H^{\cdot}$	Развитие реакционной цепи
III.	$H^{\cdot}+Cl_2=HCl+Cl^{\cdot}$	
	$H_2+Cl^{\cdot}=HCl+H^{\cdot}$	
	$H^{\cdot}+Cl_2$ и т. д.	
IV.	$2Cl^{\cdot}=Cl_2$	Обрыв цепи
V.	$2H^{\cdot}=H_2$	

Здесь первичная реакция (I) — диссоциация молекулы хлора на атомы — является фотохимической. Она только начинает цепь и не играет никакой роли в ее продолжении. Вторая и третья реакции экзотермичны и могут происходить самопроизвольно. Раз начавшись, они повторяются многократно, пока в среднем на один атом хлора не образуется приблизительно 10^5 молекул хлористого водорода. Реакции IV и V прекращают безграничное продолжение реакций II и III и таким образом останавливают процесс — обрывают цепь.

Впоследствии было установлено, что цепной механизм чрезвычайно широко распространен и ему следуют самые разнообразные классы реакции, в том числе и не фотохимические.

Найдено, что к числу цепных реакций, кроме присоединения галоидов, относятся реакции окисления, полимеризации и ряд реакций разложения.

Первичная реакция (обычно эндотермическая), поставляющая частицы, необходимые для развития цепи (активные центры), может вызываться как светом (определенной длины волны), так и, например, α-частицами или пропусканием искры через реакционную смесь. Активные центры могут возникать также и в результате чисто химического процесса.

Промежуточные элементарные реакции цепи идут чаще всего с выделением тепла и характеризуются малой энергией активации [78].

Реакции обрыва цепи связаны всегда с уничтожением активных центров. Если таковыми являются атомы или радикалы, то обрыв цепи может наступить в результате рекомбинации их в молекулу.

Столкновение возбужденных молекул может вызвать излучение накопленной ими энергии в виде света.

В отдельных случаях, при определенных условиях теплоотвода, реакционные цепи могут становиться бесконечно длинными и реакция переходит во взрыв.

Первыми были исследованы цепные реакции в газах. Позже стали известны реакции в жидкой фазе, обладающие характерными признаками цепного механизма (окисление бензойного и энантового альдегидов, сульфита [79, 80], тетралина [81]).

Развитие цепной реакции происходит обычно гомогенным путем, но отдельные превращения, составляющие цепь, могут носить и гетерогенный характер. Так, например, на возникновение и обрыв цепи часто решающим образом влияют стенки сосуда и их состояние.

В зависимости от природы инициаторов цепей (активных центров) различаются материальные и энергетические реакционные цепи. Если активными центрами являются атомы (как при соединении хлора с водородом) или радикалы, то возникающие цепи принято называть материальными. В отличие от них тепловые или энергетические цепи инициируются частицами, обладающими избытком кинетической энергии, повышенной электронной или колебательной энергией (так называемые «возбужденные» частицы) [76, 82]. Предполагается, что такие «горячие» молекулы могут возникать как при простом соударении двух частиц, так и главным образом в результате самой реакции.

Следует отметить, что продолжительность жизни свободных радикалов и атомов обычно значительно больше, чем молекул, наделенных избытком кинетической энергии. Последние, вследствие рассеивания этой энергии, быстро теряют способность реагировать. Кроме того, энергетические цепи должны сопровождаться свечением (хемилюминесценцией), что редко наблюдается на практике. В связи с этим в настоящее время преобладает мнение, что энергетические цепи должны встречаться значительно реже, чем материальные.

Таким образом, следует полагать, что основное значение в качестве инициаторов и проводников цепей принадлежит частицам ненасыщенного типа, богатым химической энергией — свободным атомам, радикалам, в отдельных случаях, повидимому, некоторым неустойчивым насыщенным соединениям, например, типа перекисей (что, очевидно, связано, как мы увидим позже, помимо прочих свойств этих последних, с их способностью легко распадаться с образованием свободных радикалов).

Разветвленные цепи

В ряде случаев, главным образом у сильно экзотермических цепных реакций, активные центры (как, например, атомы кислорода при окислении фосфора) могут производиться самой реакцией в большем количестве, чем один на каждое исчезающее звено цепи. Тогда общее число цепей соответственно возрастает во столько же раз. Возникает разветвление цепей, являющееся причиной самоускорения этих так называемых нестационарных цепных процессов. Это понятие, впервые введенное Н. Н. Семеновым, позволило также объяснить явление, характерное для многих реакций горения газовых смесей — внезапный резкий переход при незначительном изменении давления от полного отсутствия реакции к взрыву, т. е. к практически полному превращению (нижний и верхний критические пределы воспламенения).

Н. Н. Семенову принадлежат также представления о существовании цепей с «вырожденными разветвлениями», объясняющие развитие некоторых медленно текущих цепных процессов. Предполагается, что основная цепь в этих случаях развивается с обычной скоростью (т. е. очень быстро) и не сопровождается разветвлениями в обычно принятом смысле. В результате реакции в этой первичной цепи образуется не конечный, но некий сравнительно устойчивый промежуточный продукт, который, накопляясь в реакционной среде, сам далее медленно реагирует независимым путем, давая конечные продукты. Однако изредка за счет энергии этой вторичной реакции создаются центры, способные вновь начать цепь первичной реакции. Формально эти вторичные цепи можно считать разветвлениями первичной цепи, хотя появление этой цепи «вырожденного разветвления» может произойти спустя весьма значительный промежуток времени после гибели первичной цепи [83].

Теория разветвляющихся (нестационарных) цепей, цепей с «вырожденными» разветвлениями, а также теория нижнего и верхнего пределов давления при воспламенении газовых смесей, разработанные Н. Н. Семеновым и его учениками, и результаты их проверки на опыте подробно изложены в монографии Н. Н. Семенова «Цепные реакции».

Признаки цепного механизма у реакций автоокисления углеводородов

Реакции окисления кислородом воздуха углеводородов, как и многих других органических веществ, являются типичными цепными реакциями. Окисление углеводородов в паровой фазе как медленное, так и протекающее при высоких температурах, обладает следующими характерными признаками цепного механизма.

1. Процесс начинается в большинстве случаев с периода индукции, во время которого видимой реакции не происходит, и лишь по прошествии его реакция развивается в большинстве случаев сразу весьма бурно.

Существует несколько взглядов, объясняющих это явление: один из них связывает переход от периода индукции к активной реакции с началом разветвления реакционных цепей [83]; согласно другому период индукции зависит от наличия примеси, обрывающей реакционные цепи до тех пор, пока примесь не израсходуется. В некоторых случаях в индукционном периоде идет, повидимому, подготовка стенок сосуда к состоянию, могущему вызвать образование цепей [84].

2. Вслед за периодом индукции скорость реакции окисления углеводородов резко возрастает во времени, затем становится постоянной (ненасыщенные углеводороды) или начинает убывать (насыщенные углеводороды).

Таким образом, изменение скорости реакции во времени выражается характерной S-образной кривой [15].

Замедление реакции с течением времени связано с возрастанием значения рекомбинации (уничтожение путем взаимного столкновения) активных центров, либо с появлением в качестве одного из продуктов реакции вещества, замедляющего процесс.

3. Реакция чрезвычайно чувствительна к малейшим следам посторонних примесей. Последние могут действовать ускоряющим образом (альдегиды, NO_2 [85 и др.], органические перекиси [86, 87 и др.]), что связано с их способностью служить начальными центрами (или частями) реакционной цепи или генерировать таковые. В других случаях примеси оказывают тормозящее влияние на реакцию, зависящее от того, что эти отрицательные катализаторы, или так называемые ингибиторы, уничтожают активные центры, например, вступая с ними в реакцию (или поглощают энергию возбужденных частиц) и таким образом прекращают развитие реакционной цепи, обрывая ее.

4. На реакцию задерживающим образом действуют стенки реакционного сосуда, иначе говоря, при увеличении размеров сосуда процесс окисления ускоряется, и наоборот. Так, например, Пиз [72] показал, что пропан при пропускании его в смеси с кислородом через трубку с набивкой из битого стекла не реагирует с кислородом до достижения температуры крекинга углеводорода; если же удалить набивку, окисление пропана начинается при сравнительно низкой температуре и при определенных условиях переходит во взрыв. Такое резкое влияние стенок является одним из наиболее убедительных доказательств цепного механизма реакции. Установлена также большая роль состояния стенок сосуда [88, 89]. Разбавление реакционной смеси инертными газами ускоряет окисление.

5. Медленное (низкотемпературное) окисление углеводородов в ряде случаев сопровождается хемилюминесценцией (холодное пламя) и характеризуется двумя температурными пределами самовоспламенения и промежуточной областью, где реакция имеет отрицательный температурный коэфициент [72, 90].

6. При высоких температурах реакции окисления углеводородов переходят во взрыв или идут с образованием пламени.

Цепные схемы автоокисления и горения углеводородов

Химическая сторона цепного механизма окисления углеводородов, т. е. природа и последовательность промежуточных реакций, являющихся звеньями цепи, толкуется различными авторами по-разному. Наибольшие трудности встречаются при объяснении начала возникновения цепей, в особенности в случае насыщен ых углеводородов.

Норриш [91], считая, что активными центрами, инициирующими цепи, являются атомы кислорода, предложил следующую схему цепи, распространяющейся с помощью атомного кислорода и двухвалентных углеводородных радикалов:

$$RCH_3+O^{\cdot} \rightarrow R\ddot{C}H+H_2O \qquad \text{Возникновение цепи}$$

$$\left.\begin{array}{l} R\ddot{C}H+O_2 \rightarrow O^{\cdot}+RCHO \\ O^{\cdot}+RCH_3 \rightarrow R\ddot{C}H+H_2O \end{array}\right\} \text{Цепь}$$

$$RCHO+O_2 \rightarrow RC\begin{smallmatrix}\diagup\!\!\diagup O\\ -\ OH\end{smallmatrix}+O^{\cdot} \qquad \text{Разветвление цепи}$$

$$RCH_3+O^{\cdot}+M \rightarrow RCH_2OH+M \qquad \text{Обрыв цепи}$$

Перекиси, по его мнению, образуются в результате побочной реакции окисления альдегидов.

Эта схема, объясняя одни экспериментальные наблюдения, в частности раннее появление альдегидов в ходе окисления углеводородов, игнорирует другие, в первую очередь первоначальное образование алкильных перекисных соединений. Она опирается в этой части скорее на не подтверждаемые опытом механизмы Бона и Попа, Дикстра и Эдгара, оставляя, как и схема Бона, неясным путь первичного образования атомного кислорода, мало вероятного с энергетической точки зрения, в особенности при низкотемпературном окислении.

Цепь с участием перекисного и углеводородного (одновалентного) радикалов была разработана Уббелоде [92]. Он принимает за основу, что протекающая в объеме главная химическая реакция окисления насыщенного углеводорода начинается с образования гидроперекиси, распадающейся затем на альдегид и воду:

$$RCH_3+O_2 \rightarrow RCH_2-OO-H \rightarrow RCHO+H_2O$$

Исходя из известного факта, что добавление небольшого количества альдегида резко сокращает или вовсе ликвидирует период индукции при окислении парафинов, он предполагает, что цепной механизм окисления последних тесно связан с цепным механизмом окисления альдегидов, протекающим [93] через радикал $R\dot{C}=O$

$$RC\begin{smallmatrix}\diagup H\\ \diagdown\!\!\diagdown O\end{smallmatrix} \xrightarrow{\text{Активация}} RC\begin{smallmatrix}\diagup H\\ -O-\\ \diagdown\end{smallmatrix}$$

$$RC\begin{smallmatrix}\diagup H\\ -O-\\ \diagdown\end{smallmatrix}+RC\begin{smallmatrix}\diagup H\\ \diagdown\!\!\diagdown O\end{smallmatrix} \rightarrow R\dot{C}\begin{smallmatrix}\diagup H\\ \diagdown OH\end{smallmatrix}+R\dot{C}=O$$

$$R\dot{C}=O+O_2 \rightarrow RC\begin{smallmatrix}\diagup OO^{\cdot}\\ \diagdown\!\!\diagdown O\end{smallmatrix}$$

$$RC\begin{smallmatrix}\diagup OO^{\cdot}\\ \diagdown\!\!\diagdown O\end{smallmatrix}+RC\begin{smallmatrix}\diagup H\\ \diagdown\!\!\diagdown O\end{smallmatrix} \rightarrow RC\begin{smallmatrix}\diagup OO-H\\ \diagdown\!\!\diagdown O\end{smallmatrix}+R\cdot\dot{C}=O$$

Уббелоде объясняет возникновение цепей при окислении насыщенных углеводородов появлением следов альдегидов[1] в индукцион-

[1] Из этих представлений не следует, что сами альдегиды являются активными центрами, но от присутствия альдегидов зависит их возникновение.

ном периоде в результате гетерогенной реакции, протекающей на стенках сосуда при низкой температуре, и дает следующую общую схему окислительного процесса:

$$R\cdot C\langle^{H}_{O-} + RCH_3 \rightarrow R\dot{C}\langle^{H}_{OH} + R\dot{C}H_2 \quad \text{Возникновение цепи}$$

$$R\dot{C}H_2 + O_2 \rightarrow RCH_2-OO^{\cdot}$$

$$RCH_2-OO^{\cdot} + RCH_3 \rightarrow RCH_2-OO-H + R\dot{C}H_2 ; \quad RCH_2-OO-H \rightarrow RCHO + H_2O \quad \} \text{ Цепь}$$

$$RCH_2-OO^{\cdot} + RCH_3 \rightarrow R\dot{C}\langle^{H}_{OH} + \dot{O}H + R\dot{C}H_2$$ Разветвление цепи, приводящее при соответствующих условиях к воспламенению

$$\dot{O}H + R\dot{C}H_2 \rightarrow H_2O + R_1CH{=}CH_2$$ Побочная реакция, приводящая к образованию олефина

В результате распада перекиси цепь может продолжаться также с помощью реакций:

$$RCH_2-OO-H \rightarrow R\cdot\dot{C}\langle^{H}_{OH} + \dot{O}H$$

$$R\dot{C}\langle^{H}_{OH} + O_2 \rightarrow R-OO^{\cdot} + CH_2O$$

Схема Уббелоде согласуется с опытными наблюдениями, в частности с ранним появлением алкильных гидроперекисей и альдегидов при окислении парафиновых углеводородов, с давно отмечавшимся образованием при этом олефинов, а также с тем, что повышение концентрации исходного углеводорода в гораздо большей степени ускоряет процесс, чем увеличение концентрации кислорода[1], заставляющее предполагать, что распространение цепи зависит от столкновения проводников ее с молекулой углеводорода, а не с молекулой кислорода. Отсюда он делает предположение об образовании комплекса «углеводород — кислород» (мольокись), который должен реагировать с другой молекулой углеводорода для обеспечения развития цепи.

Схема низкотемпературного окисления парафинов, в которой цепь инициируется алкильным радикалом, возникающим в результате первоначальной диссоциации углеводорода с отщеплением атома водорода, предложена М. Нейманом, А. Добринской и В. Гнюбкиным [94].

Б. Льюис и Г. Эльбе [95] разработали сложный цепной механизм окисления углеводородов, включающий активные центры:

$$RC\langle^{\dot{O}}_{O};\quad \dot{O}H;\quad R\dot{C}H_2;\quad RCH_2-OO^{\cdot};\quad R\dot{C}{=}O;\quad RCHO^{*2} \text{ и } H-OO$$

и имеющий для высших парафиновых углеводородов вид:

[1] Последнее иногда оказывает тормозящее влияние.
[2] Значком * обозначены возбужденные молекулы.

I. $RCHO + O_2 \xrightarrow{\text{Стенка}} RC{\overset{O}{/\!/}}-OO-H \xrightarrow{\text{Стенка}} RC\langle^{\dot{O}}_{O} + \dot{O}H$ — Возникновение цепи

II. $\dot{O}H + RCH_3 \rightarrow R\dot{C}H_2 + H_2O$
III. $R\dot{C}H_2 + O_2 \rightarrow RCH_2-OO^{\cdot}$
X. $RCH_2-OO^{\cdot} \rightarrow R_1CHO + CH_3O^{\cdot} \xrightarrow{+O_2} CO + H_2O + \dot{O}H$
} Цепь окисления углеводорода

XI. $\dot{O}H + RCHO \rightarrow H_2O + R\dot{C}{=}O \xrightarrow{+O_2} HCHO + CO + \dot{O}H$
IV. $\dot{O}H + HCHO \rightarrow H\dot{C}{=}O + H_2O$
V. $H\dot{C}{=}O + O_2 \rightarrow H-OO^{\cdot} + CO$
VI. $H-OO^{\cdot} + HCHO \rightarrow H_2O + CO + \dot{O}H$
} Цепь окисления альдегида

VII. $\dot{O}H \xrightarrow{\text{Стенка}}$ разрушение — Обрыв цепи

XII. $RCH_2-OO^{\cdot} + RCHO \rightarrow RCH_2-OO-\dot{C}R(OH) \xrightarrow{+O_2} \ldots 5\dot{O}H$ — Перекисное разветвление

VIII. $H-OO^{\cdot} + HCHO$ (или $RCHO$) $+ O_2 \rightarrow \ldots 3\dot{O}H$ — Перкислотное разветвление

IX. $H\dot{C}{=}O + HCHO \rightarrow \dot{C}H(OH)\cdot CHO \xrightarrow{O_2} 2CO + H_2O + \dot{O}H$ — Конденсация формальдегида

Подобно Уббелоде эти авторы объясняют возникновение активных центров, начинающих окислительные цепи, присутствием альдегидов (легче способных к пероксидации, чем насыщенные углеводороды), введенных в систему или появляющихся в результате каталитической реакции на стенке.

Особенностью данной схемы является то, что она построена с некоторым учетом результатов исследования природы перекисей, образующихся при окислении углеводородов, и характера их термических превращений.

Детали поведения алкильного перекисного радикала $RCH_2-OO^{\cdot}$ в ходе окислительного процесса (см. реакции X и XII) Льюис и Эльбе представляют себе следующим образом:

$$RCH_2-OO^{\cdot} \xrightarrow{\text{Прямая цепь}} R_1CHO + CH_3O^{\cdot} \xrightarrow{O_2} CO + H_2O + \dot{O}H$$

$$RCH_2-OO^{\cdot} \xrightarrow{RCHO} RCH_2-OO-\dot{C}R(OH) \rightarrow RCH_2O^{\cdot} + R\dot{C}{=}O + \dot{O}H; \quad R\dot{C}{=}O \xrightarrow{O_2} \ldots HCHO + CO + \dot{O}H$$

$$RCH_2-OO-\dot{C}R(OH) \xrightarrow{O_2} RC\langle^{O}_{OH} + \dot{O}H$$

$$RCH_2-OO-\dot{C}R(OH) \xrightarrow{O_2} 2\dot{O}H + R\dot{C}{=}O; \quad R\dot{C}{=}O \xrightarrow{O_2} \ldots HCHO^{*} + CO + \dot{O}H$$

и в аналогичном случае для ацильного перекисного радикала (реакция VIII схемы):

$$H{-}OO^{\cdot} + RCH_2CHO \xrightarrow{O_2} RCH_2C\begin{smallmatrix}{\diagup}O\\ {\diagdown}OO^{\cdot}\end{smallmatrix} + 2\dot{O}H$$

$$\downarrow$$

$$CO + H_2O + R\dot{C}{=}O$$

$$\downarrow O_2$$

$$\ldots HCHO^{*} + CO + \dot{O}H$$

В эти схемы включен ряд простейших радикалов ($HO^{\cdot}$, $H{-}OO$ и др.), обнаруженных спектроскопическим путем в углеводородном пламени, что связано со стремлением придать предлагаемому механизму универсальный характер, в частности, сделать его приемлемым для описания высокотемпературной области окисления.

Несмотря на это, схема Льюиса и Эльбе, обладающая кажущейся логической стройностью, пожалуй, в большей степени, чем другие цепные схемы окисления насыщенных углеводородов, формальна, что обусловлено недостаточным экспериментальным обоснованием и вытекающей отсюда гипотетичностью отдельных участвующих в ней элементарных превращений.

Так, например, радикалы типа $R\dot{C}=O$, являющиеся проводниками цепи в приведенных схемах, судя по данным, относящимся к хорошо изученному в настоящее время радикалу $CH_3 \cdot \dot{C} = O$, крайне нестабильны, разлагаясь на $R^{\cdot}$ и CO уже при температурах выше 50° [96]. Потому они не могут служить промежуточными продуктами, посредством которых распространяются цепи при температурах окисления парафинов.

Указанное выше обстоятельство является слабым местом многих схем реакций, базирующихся на цепной теории.

Придерживаясь мнения о сходстве механизма окисления парафиновых и олефиновых углеводородов, Льюис и Эльбе соответственно с этим строят аналогичную приведенной выше для насыщенных углеводородов схему окисления этилена, где цепи распространяются через радикалы $H_2C = \dot{C}H$ и $H_2C = CH - OO^{\cdot}$, сохраняющие двойную связь.

Реакционные цепи могут распространяться как в газовой фазе, так и в жидкости и в растворе, что показано, в частности, на примере автоокисления альдегидов. В связи с этим явления окисления высших углеводородов в жидкой фазе молекулярным кислородом, обнаруживающие многие признаки цепного механизма (индукционный период, резко выраженное влияние стенок сосуда и следов примесей на скорость реакции), есть также все основания рассматривать как цепные процессы.

Доказательства цепного характера жидкофазного окисления углеводородов получены Михайловой и Нейманом [97] и Медведевым с сотрудниками [59, 81]. На основе изучения кинетики и механизма окисления тетралина в жидкой фазе Медведев и Подъяпольская приходят к выводу, что распад образующихся в ходе процесса перекисных соединений, сопровождающийся освобождением значительных количеств энергии, служит источником возникновения активных молекул, обусловливающих разветвление реакционной цепи. Эти разветвления относятся к типу «вырожденных разветвлений».

Окисление высших углеводородов в жидкой фазе при низкой температуре представляет тот интерес, что иногда при определенных условиях образующиеся устойчивые промежуточные соединения оказываются конечными продуктами, что открывает возможность их выделения, исследования и суждения о направлении отдельных стадий процесса. Эти выводы более надежны, чем для газовых реакций, где данные о природе промежуточных соединений во многих случаях могут быть получены лишь косвенным путем.

Примером механизма окисления, опирающегося на результаты непосредственного исследования устойчивых промежуточных соединений, является схема, описывающая жидкофазное окисление тетралина в интервале температур 65—95°, предложенная С. С. Медведевым и А. Г. Подъяпольской.

Связывая наблюдающееся нарастание скорости процесса во времени с накоплением в системе перекисных соединений, они представляют общую скорость окисления W как сумму двух устойчивых цепных процессов (первичных и вторичных цепей):

$$W = W_1 + W_2,$$

где W_1 — скорость процесса, возникающего вследствие прямой термической активации исходного вещества; W_2 — скорость процесса, протекающего под влиянием распада первично образующейся гидроперекиси тетралина.

Считая на основании своих опытов, что при распаде гидроперекиси тетралина возможны реакции:

$$C_6H_4\begin{smallmatrix}CH{-}OO{-}H\\ CH_2\\ CH_2\\ CH_2\end{smallmatrix} = C_6H_4\begin{smallmatrix}C(OH)_2\\ CH_2\\ CH_2\\ CH_2\end{smallmatrix} \rightleftarrows C_6H_4\begin{smallmatrix}CO\\ CH_2\\ CH_2\\ CH_2\end{smallmatrix} + H_2O$$

Гидроперекись тетралина — *Гидратная форма тетралона* — *Тетралон*

$$C_6H_4\begin{smallmatrix}CH{-}OO{-}H\\ CH_2\\ CH_2\\ CH_2\end{smallmatrix} + \begin{smallmatrix}CO\\ H_2C\\ H_2C\\ CH_2\end{smallmatrix}C_6H_4 \rightleftarrows C_6H_4\begin{smallmatrix}CH\\ CH_2\\ CH_2\\ CH_2\end{smallmatrix}{-}OO{-}\begin{smallmatrix}C(OH)\\ H_2C\\ H_2C\\ CH_2\end{smallmatrix}C_6H_4$$

Медведев и Подъяпольская строят следующую цепную схему окисления тетралина.

Процесс I

I — Возникновение цепи

Активная форма тетралина

II, III — Цепь

Первичная перекись

IV — Стенка

IV, V — Обрыв цепи

Молекула тетралона адсорбир на стенке сосуда

VI, VII

Энергия активации первого процесса, вычисленная из экспериментальных данных, оказалась равной 26 000 *кал*, второго — 9000 *кал*.

Установленное С. С. Медведевым и А. Г. Подъяпольской соответствие между вычисленными на основании приведенного механизма и наблюденными скоростями обоих процессов (как на отдельных этапах нормального течения окисления тетралина, так и при предварительном добавлении в систему различных количеств промежуточных продуктов реакции — гидроперекиси тетралина и тетралона) подтверждает данную схему качественно и количественно.

Процесс II

VIII, IX — Возникновение цепи

Активная форма перекиси

X, XI — Цепь

Радикал

XII, XIII — Обрыв цепи

Стенка

Цепная теория способствовала изменению прежних представлений о природе промежуточных продуктов и роли их в химических реакциях.

В настоящее время можно предполагать, что большинство реакций, в том числе и те, которые считались простейшими, идут главным образом не прямым путем, а через промежуточные стадии, развиваясь целиком или на отдельных этапах по цепному механизму.

Важным выводом цепной теории является то, что из образующихся при этом промежуточных соединений основное значение для развития процесса (даже в условиях относительно низких температур) принадлежит, в отличие от прежних представлений, не целым молекулам, а осколкам их — свободным атомам и радикалам.

Приложение цепной теории к явлениям автоокисления углеводородов дало чрезвычайно много для понимания механизма этих процессов.

С точки зрения цепной теории окисление углеводородов различного строения молекулярным кислородом в парах и в жидкой фазе

рассматривается как цепной процесс, развивающийся через посредство свободных радикалов и перекисей. С помощью цепных представлений получили удовлетворительное объяснение такие факты, как существование индукционного периода при автоокислении углеводородов, самоускорение процесса, необычайно резко выраженное влияние ничтожных количеств посторонних примесей на скорость реакции, не укладывающееся в рамки классических понятий о катализе, огромная роль стенок реакционного сосуда, наличие критических пределов давления при воспламенении углеводородо-воздушных смесей и многие другие экспериментальные наблюдения.

Однако, будучи чисто кинетическим построением, цепная теория сама по себе лишь в ограниченной степени способствует освещению деталей химического механизма процесса, т. е. сущности и последовательности отдельных химических превращений, совершающихся в различных его стадиях.

Новый материал в этой области дает получившее большое развитие в последние годы учение о свободных радикалах.

СВОБОДНЫЕ РАДИКАЛЫ И ИХ РОЛЬ В РЕАКЦИЯХ АВТООКИСЛЕНИЯ

Как вытекает из рассмотренных выше основных положений цепной теории, последняя, развивая представления об исключительном значении промежуточных соединений в механизме большинства химических реакций, отводит основную роль не целым молекулам, как это предусматривалось прежней теорией промежуточных продуктов, а их осколкам, представляющим собой ненасыщенные частицы — свободные атомы и радикалы.

Отсюда следует полагать, что многие реакции углеводородов, для которых доказан цепной механизм, включают образование и превращения свободных углеводородных и иных радикалов. К числу этих реакций относятся: пирогенетический распад и, повидимому, другие виды перестройки углеводородов (изомеризация), полимеризация алкенов, реакции присоединения галоидов и замены водорода галоидом, а также взаимодействие с молекулярным кислородом — медленное окисление и горение углеводородов.

Триарилметильные радикалы. Методы получения. Электронная структура

Радикалом в химии называется часть молекулы (обычно группа атомов), имеющая свободные валентности. Предположения о существовании радикалов, в частности органических, в свободном состоянии, возникшие еще в прошлом столетии, получили первое подтверждение в результате выделения русским ученым Гомбергом в 1900 г. свободного радикала трифенилметила [98]. Позднее был выделен ряд других триарилметильных радикалов [99]. Эти соединения имеют одну свободную углеродную валентность, но три остальные настолько сильно насыщены, что вещество обладает лишь в малой степени той исключительной химической активностью, которая свойственна, как это было выяснено позже, более простым свободным радикалам.

Гомберг, изучая распад различных гексаарилэтановых углеводородов в растворах, нашел, что при одних и тех же условиях

$(C_6H_5)_3 \equiv C-C \equiv (C_6H_5)_3$	диссоциирован на свободные трифенилметильные радикалы на 10%
$(C_6H_5)_2(C_6H_5\cdot C_6H_4)C-C(C_6H_5)_2(C_6H_4\cdot C_6H_5)$	диссоциирован на свободные дифенил-*п*-бифенилметильные радикалы на 15%
$(C_6H_5)_2(C_{10}H_7)C-C(C_6H_5)_2(C_{10}H_7)$	диссоциирован на свободные дифенил-*α*-нафтилметильные радикалы на 60%
$(C_6H_5)(C_6H_5\cdot C_6H_4)_2C-C(C_6H_5)(C_6H_4\cdot C_6H_5)_2$	диссоциирован на свободные фенил-ди-*п*-бифенилметильные радикалы на 80%
$(C_6H_5\cdot C_6H_4)_3 \equiv C-C \equiv (C_6H_4\cdot C_6H_5)_3$	диссоциирован на свободные трибифенилметильные радикалы на 100%

Гомберг показал, что степень диссоциации гексафенилэтана на свободные радикалы возрастает с повышением температуры и с увеличением разбавления (бензольного) раствора. Найденный им «полупериод жизни» (или период половинного превращения) гексафенилэтана в растворе хлороформа равен 3,3 мин. при 0° и 1 мин. при +10°.

Свободный триарилметильный радикал представляет собой нейтральную молекулу, не несущую заряда, в отличие от иона. Диссоциация гексаарилэтана не является ионным процессом и заключается в разделении пары электронов, связывающих оба этановых углерода, поровну между обоими возникающими радикалами. Этот процесс подобен образованию двух нейтральных атомов из двухатомной молекулы. Таким образом, триарилметильный радикал содержит один холостой неспаренный электрон:

$$R_3C:CR_3 \rightleftarrows 2R_3C\cdot$$

Ионы же триарилметильной группы образуются при ионизации определенных солей, как, например, RCX (где R — арил, X — сульфат, нитрат и т. д.), дающих катион $(R_3C)^+$, и R_3CNa, дающих анион $(R_3C)^-$, и не обладают ненасыщенными свойствами нейтрального свободного радикала триарилметила.

$$\left[R:\overset{R}{\underset{R}{\ddot{C}}}\right]^+ \qquad R:\overset{R}{\underset{R}{\ddot{C}}}\cdot \qquad \left[R:\overset{R}{\underset{R}{\ddot{C}}}:\right]^-$$

Катион триарилметил — Радикал триарилметил — Анион триарилметил

Характерно различие этих соединений и по внешнему виду: так, например, радикал трифенилметил — интенсивного желтого цвета, анион же трифенилметил окрашен в яркокрасный цвет.

В соответствии с теорией резонанса [100] неспаренный электрон свободного трифенилметила не фиксируется у центрального углеродного атома, а может резонировать между девятью дру-

гими положениями (6-орто- и 3-пара-положений в трех фенильных группах)[1]

и т. д.

Этот резонанс приводит к увеличению стабильности свободного радикала. Это же обстоятельство должно служить объяснением высокой устойчивости триарилметильных радикалов по сравнению с высокомолекулярными алкильными радикалами.

Образование свободных триарилметильных радикалов стимулируется действием света. Это доказано [101] на примере диссоциации триарилметилбромидов. При освещении солнечным или ультрафиолетовым светом раствор трифенилбромметана окрашивается в ярко-желтый цвет — признак появления свободного трифенилметила.

Реакции триарилметильных радикалов

Из реакций свободных триарилметильных радикалов следует отметить в первую очередь их способность легко присоединять атмосферный кислород с образованием кристаллических перекисей [57]:

$$2(C_6H_5)_3C^{\bullet} + O_2 \rightarrow (C_6H_5)_3C{-}OO{-}C(C_6H_5)_3$$

При барботировании растворов этих радикалов кислородом последний чрезвычайно быстро поглощается: реакция заканчивается в течение нескольких минут при комнатной температуре.

Первой ступенью этого взаимодействия [102] является, по-видимому, образование весьма реакционноспособного перекисного радикала типа $R_3C{-}O\dot{O}$, который присоединяет затем трифенилметильный радикал в результате реакции с недиссоциированным гексафенилэтаном, давая перекись:

$$R_3C{-}OO^{\bullet} + R_3C{-}CR_3 \rightarrow R_3C{-}OO{-}CR_3 + R_3C^{\bullet}$$

Возникающий при этой реакции углеводородный радикал встречает другую молекулу кислорода и таким образом цепь продолжается. Найдено, что свободный трифенилметил катализирует окисление ряда соединений вследствие образования им перекисного радикала, инициирующего реакционные цепи, часто большой длины.

Свободные триарилметильные радикалы реагируют с иодом при

[1] Каждому из этих положений отвечают в свою очередь четыре различные формы, так как два других фенильных кольца могут иметь по две структуры Кекуле. Таким образом, для свободного трифенилметила возможны не менее 37 различных структур.

обыкновенной температуре, образуя соответствующие иодопроизводные.

$$2(C_6H_5)_3C^{\bullet} + J_2 \rightleftarrows 2(C_6H_5)_3CJ$$

Реакция эта обратима. Константа равновесия имеет различные значения для разных соединений.

Здесь уместно привести механизм, в котором участвуют свободные радикалы, предложенный Караш [103] для объяснения интересной реакции — аномального (протекающего в противоречии с правилом Марковникова) присоединения HBr к ненасыщенным соединениям в присутствии перекиси:

$$HBr + O_2 \text{ (или перекись)} \xrightarrow{\text{Алкен}} H{-}OO^{\bullet} + Br^{\bullet}$$

$$R{-}CH{=}CH_2 + Br^{\bullet} \rightarrow R{-}\dot{C}H{-}CH_2{\cdot}Br$$

$$R{-}\dot{C}H{-}CH_2Br + HBr \rightarrow R{-}CH_2{-}CH_2Br + Br^{\bullet}$$

Триарилметильные радикалы легко восстанавливаются водородом в присутствии платиновой черни, а также при действии цинка и уксусной кислоты.

Бирадикалы

Из высокомолекулярных свободных радикалов, помимо содержащих трехвалентный углерод, получены также радикалы, обладающие одним двухвалентным углеродом (диарилметилы) и двумя трехвалентными углеродными атомами. Бирадикал последнего типа образуется, например [104], из интенсивно окрашенного углеводорода

$$(C_6H_5)_2C{=}\langle\,\rangle{=}C(C_6H_5)_2$$

растворы которого при освещении теряют окраску и приобретают способность присоединять кислород, что объясняется как частичный переход хиноидной формы в бирадикал

$$C_6H_5(C_6H_5)C{=}\langle\,\rangle{=}C(C_6H_5)C_6H_5 \rightarrow C_6H_5{-}\dot{C}(C_6H_5){-}\langle\,\rangle{-}\dot{C}(C_6H_5){-}C_6H_5$$

Подобным же образом ведет себя углеводород Чичибабина [105]

$$C_6H_5{-}C(C_6H_5){=}\langle\,\rangle{=}\langle\,\rangle{=}C(C_6H_5){-}C_6H_5$$

Образование высокомолекулярных свободных радикалов при полимеризации алкенов и других ненасыщенных органических соединений (стирол, хлоропрен, винилацетат) в жидкой фазе экспериментально доказано Медведевым, Корицкой и Алексеевой [106]. То обстоятельство, что в реакционной смеси были обнаружены и количественно определены (путем иодометрического анализа) весьма высокие концентрации свободных радикалов, авторы объясняют тем, что при загустевании вещества вследствие развития процесса

полимеризации полимерные радикалы становятся, по мере увеличения их молекулярного веса, все менее подвижными. В результате этого рекомбинация их затрудняется и эти свободные радикалы оказываются как бы законсервированными.

Большой интерес с точки зрения механизма окислительных превращений углеводородов, кроме отмеченной выше способности свободных углеводородных радикалов реагировать с молекулярным кислородом, представляют радикалы, содержащие моновалентный кислород, и их свойства.

Было показано [107], что высокомолекулярные перекиси типа R—OO—R образуют при диссоциации свободные радикалы R—O•. Так, 9,9′-диметокси-10,10′-фенантрилпероксид в разбавленном растворе почти на 37% диссоциирован на свободные радикалы:

$$\text{(}C_{14}H_8(OCH_3)\text{)}—OO—\text{(}C_{14}H_8(OCH_3)\text{)} \rightarrow 2\,C_{14}H_8(OCH_3)O^{\bullet}$$

аналогичное же этоксисоединение диссоциировано при этих же условиях даже на 62%. Эти радикалы отличаются от рассмотренных выше соединений, содержащих трехвалентный углерод, тем, что они не реагируют легко с кислородом, иодом или NO. Вместе с тем они энергично присоединяют свободные углеводородные радикалы, например трифенилметил, образуя соединения типа простых эфиров.

Свободные метил и этил. Методы получения. Свойства

Низкомолекулярные углеводородные радикалы — свободные метил $\dot{C}H_3$ и этил $\dot{C}_2H_5$ — получены Панетом и его сотрудниками в 1929—1931 гг. [108, 109] в результате разложения соответствующих тетраалкилов свинца при высоких температурах и пониженном давлении. Изолирование этих радикалов оказалось возможным благодаря открытию реакций их с металлическими зеркалами.

Дальнейшее развитие этих работ оказало большое влияние на учение о свободных радикалах, обогатив его новыми данными о свойствах этих замечательных соединений и их роли в различных газовых, главным образом высокотемпературных реакциях. В 1933 г., с помощью этого же метода при разложении диазометана [110] и при распаде метана при 1000° [111] получен свободный метиленовый радикал $\ddot{C}H_2$. Позже было найдено, что самые разнообразные органические соединения (углеводороды, кетоны, альдегиды, эфиры) при нагревании до 750—1000° разлагаются с мимолетным образованием свободных, главным образом метильных, радикалов.

Полупериоды жизни свободных метила и этила чрезвычайно малы; как показали первоначальные определения, они одинаковы и равны 0,006 сек. (при комнатной температуре и 2 *мм* рт. столба); таково же время существования метиленового радикала. Позже было установлено, что при повышении температуры (от 20 до 350°), а также при увеличении диаметра трубки, через которую пропускаются метильные радикалы, продолжительность их жизни возрастает.

Попытки получения по методу Панета свободного пропила и других высших алифатических радикалов оказались безуспешными. Повидимому, эти радикалы в условиях опыта (образование при высоких температурах и низких давлениях) разлагаются на алкен и меньший радикал

$$CH_3—CH_2—\dot{C}H_2 \begin{cases} \rightarrow CH_2{=}CH_2 + \dot{C}H_3 \\ \rightarrow CH_3—CH{=}CH_2 + H^{\bullet} \end{cases}$$

Имеется ряд указаний на то, что при низких температурах большие алкильные радикалы обладают значительной устойчивостью, в особенности при повышенных давлениях. Такое предположение делают Ф. и К. Райс на основе расчетов (см. ниже). Этот же вывод следует из опытов [112] по распаду дигептилртути при 350°, а также из цитированной выше работы Медведева, Корицкой и Алексеевой.

Свободные пропил и изопропил удалось получить путем фотохимического разложения ди-*н*-пропилкетона и диизопропилкетона при низкой температуре [113]. Полупериод жизни каждого из них оказался равным 0,004 сек. при примененных условиях опыта.

Полани [114] и другие [115] наблюдали образование свободного фенильного радикала

$$\dot{C}_6H_5$$

при некоторых реакциях в газах и растворах. Он возникает, повидимому, при взаимодействии паров натрия с бромбензолом при высоких температурах и низких давлениях и при термическом разложении тетрафенилсвинца.

В этих процессах главной реакцией фенильного радикала является димеризация в дифенил.

Имеются указания на существование свободного бензилового радикала $C_6H_5\dot{C}H_2$ с полупериодом жизни 0,006 сек.

Образование алкильных, ацильных, а также радикалов типа $\dot{O}H$, $H—O\dot{O}$, $\dot{C}Cl_3$, $\dot{C}OCl$, $\vdots CH$, :NH, $\dot{N}H_2$ и других установлено при фотохимических превращениях органических соединений, а также при реакциях в пламенах. В связи с этим для искусственного получения, например, углеводородных радикалов часто применяют фотохимическую обработку исходных углеводородов. Она приводит к образованию свободных радикалов при температурах, при которых углеводородная молекула еще вполне устойчива.

Важнейшей реакцией низших алифатических радикалов является их способность реагировать со многими металлами, нанесенными на поверхность стекла или кварца в виде зеркал. Так, например, при взаимодействии со свободным метильным радикалом цинк превращается в $Zn(CH_3)_2$, сурьма — в $Sb(CH_3)_3$ и $(CH_3)_2=Sb-$ $-Sb=(CH_3)_2$ и т. д., так же ведут себя ртуть, теллур, натрий, калий, мышьяк, селен и многие другие элементы. Некоторые из этих реакций использованы для выделения низших алкильных радикалов и их идентификации.

Свободные метил и этил легко присоединяют иод, образуя алкилиодиды.

Помимо накопленного к настоящему времени уже довольно значительного опытного материала о реакциях низших органических (в том числе углеводородных) радикалов, сделаны попытки построения с их участием схем разнообразных еще недостаточно экспериментально изученных реакций, главным образом пирогенного распада органических веществ, и предсказания состава образующихся при этом продуктов.

Известны исследования в этом направлении, выполненные Ф. и К. Райс, обобщившими полученные ими результаты с имевшимися к тому времени (1935 г.) опытными данными об образовании и свойствах алифатических радикалов в монографии «Свободные алифатические радикалы» [116]. Возможность образования свободных радикалов при распаде органических соединений они связывают с прочностью связей в органических молекулах. В основу расчетов дальнейших реакций образовавшихся свободных радикалов ими положено, помимо экспериментальных данных, предположение о параллелизме между прочностью различных С—Н, С—С и других связей в разнообразных органических соединениях и энергией активации их реакций со свободными радикалами.

На базе этой теории удалось создать схемы, объясняющие и описывающие как направление, так и кинетику пирогенного распада ряда органических соединений, во многих случаях хорошо согласующиеся с опытными данными.

Метильный и этильный радикалы обладают крайне резко выраженной реакционной способностью по отношению к различным органическим соединениям. Основное направление этих реакций — отрыв водородного атома от насыщенных молекул (и лишь гораздо реже, повидимому, расщепление таковых по С—С связи) с образованием, соответственно, метана или этана и крупного радикала

$$\dot{C}H_3 + RH \rightarrow CH_4 + R^{\bullet}$$

Последний затем разлагается с появлением меньшего свободного радикала, например, по схеме:

$$CH_3—CH_2—CH_2—\dot{C}H_2 \rightarrow CH_3-CH=CH_2+\dot{C}H_3$$

регенерируемого в каждом звене цепи.

Эти реакции используются при трактовке механизма начальной стадии крекинга и пиролиза углеводородов.

В последнее время получены новые экспериментальные доказательства влияния свободных радикалов не только на инициирование реакционных цепей при распаде различных органических веществ, но и индуцирования ими распада при температурах, значительно более низких, чем необходимо для разложения чистых исходных соединений. Это показано на примере термического разложения бутана, ацетальдегида и простых эфиров в присутствии диметилртути, азометана и ацетона как источников свободных радикалов.

Подобное же явление наблюдалось при термической полимеризации этиленовых углеводородов; в этом случае искусственное введение в систему свободных радикалов вызывает чрезвычайно быстрое развитие полимеризационных цепей.

Инициирование окисления углѐводородов свободными радикалами

Участие свободных радикалов в процессах окисления органических веществ, в частности углеводородов, молекулярным кислородом исследовано и обсуждалось в литературе значительно меньше, чем их роль при термической диссоциации различных соединений. В особенности это относится к низкотемпературному окислению. При изучении окисления метана на свету в присутствии хлора [117] найдено, что реакцию вызывает возбужденный хлор. Высокий квантовый выход (от 80 до 800) и наличие периода индукции указывают на цепной механизм. В реакционной смеси удалось идентифицировать перекиси в качестве промежуточных продуктов. В связи с этим авторы считают, что схему реакции можно построить как для чистого окисления.

Окисление воздухом *н*-гептана в парообразном состоянии при температурах до 400°, индуцированное свободными радикалами, исследовал Маэс [118]. Согласно его наблюдениям, свет (нефильтрованный, ртутной лампы или дуги между угольными электродами) не влияет на скорость окисления чистого гептана в пределах температур 250—400°[1].

Искусственное введение свободных радикалов путем примешивания к реакционной смеси азометана и ацетона и освещения ее значительно ускоряло окисление гептана; при этом при 250° реакция переходила во взрыв.

Далее [102] было установлено, что следы свободного трифенилметила вызывают автоокисление стирола, фульвена и других альдегидов и алкенов в жидкой фазе при низких температурах.

[1] Этот результат вызывает сомнения и, повидимому, зависит от того, что в работе не было учтено влияние предыдущих опытов на состояние стенок сосуда. Проведенное в нашей лаборатории исследование парофазного окисления *н*-гептана воздухом ($\alpha=1$), также по методу потока, показало, что температура начала активного окисления (первое резкое увеличение расхода кислорода), в примененных условиях 252°, может быть снижена на 80—100° путем облучения кварцевой реакционной трубки светом ртутной лампы. То обстоятельство, что в наших опытах облучалась холодная передняя часть трубки (перед входом в печь), а не нагретая реакционная зона, как в работе Маэса, вряд ли должно было так резко сказаться на результатах.

Все изложенное выше позволяет сделать вывод, что для окисления углеводородов молекулярным кислородом в паровой и жидкой фазах, как и для других цепных превращений углеводородов, диссоциация углеводородной молекулы с образованием свободных радикалов является, повидимому, обязательной ступенью, характерной во многих случаях уже для самых ранних стадий этих процессов (период активации).

Свет, ускоряющий многие из этих реакций, в частности автоокисление углеводородов, вызывает, как мы видели выше, и диссоциацию их на свободные радикалы при относительно низких температурах.

Для механизма дальнейших стадий автоокисления углеводородов важной является установленная на примере трифенилметила легкость присоединения молекулярного кислорода к свободным углеводородным радикалам. И хотя данные о способности других, в частности высокомолекулярных и низших алифатических, радикалов реагировать с кислородом пока отсутствуют, можно полагать, что и эти радикалы ведут себя аналогичным образом.

Образование радикалов при распаде перекисей

Большое значение в развитии процесса автоокисления углеводородов несомненно принадлежит образованию свободных радикалов при распаде перекисей.

Способность перекисей образовывать радикалы недавно исследована [119] на примере перекиси ацетила, распадающейся в растворах на CO_2 и свободный метильный радикал:

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OO-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 \rightarrow 2CH_3-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow O^{\cdot}\end{matrix} \rightarrow 2\dot{C}H_3+2CO_2$$

что было доказано путем осуществления с помощью перекиси ацетила ряда неизвестных ранее превращений, например, соединения α-углеродных атомов в сложных эфирах и конденсации алкилбензолов в дибензилы:

$$2\,C_6H_5-CH(CH_3)_2 + 2\,\dot{C}H_3 \rightarrow C_6H_5-C(CH_3)_2-C(CH_3)_2-C_6H_5 + 2\,CH_4$$

с одновременным образованием метана и углекислоты (в количествах, отвечающих приведенным уравнениям). Согласно новым данным [120], перекись третичного бутила, образующая при термическом разложении ацетон и свободные метильные радикалы:

$$CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-OO-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-CH_3 \rightarrow 2\,(CH_3)_3-CO^{\cdot} \rightarrow 2\,(CH_3)_2C=O+2\dot{C}H_3$$

может быть использована для метилирования алкенов и алканов. Процесс осуществляется в паровой фазе при температуре в пределах 200—275°.

Возможность возникновения в ходе процесса автоокисления при разложении одной молекулы перекиси нескольких радикалов обусловливает (вследствие инициирования каждым из них самостоятельной реакционной цепи при подходящих условиях) бурный рост скорости окислительного процесса.

ОБОБЩЕНИЯ И ВЫВОДЫ

Рассмотренные в этой главе теоретические представления о природе окислительных процессов, совершающихся под влиянием молекулярного кислорода, позволяют сделать ряд обобщений, которые можно трактовать как современную точку зрения на механизм этих явлений, в частности на механизм медленного окисления углеводородов.

В основе представлений о химической стороне этого механизма лежит перекисная теория Баха, наиболее полно освещающая и объясняющая опытные данные и подтверждаемая новейшими экспериментальными исследованиями, в частности примерами изученных в последнее время автоокислительных процессов, где перекиси являются первоначальными, главными и практически единственными продуктами реакции.

Представления об автоокислении углеводородов, как о цепном процессе, основанные на значительном экспериментальном материале, и факты, показывающие участие в нем свободных радикалов, объясняют кинетическую сторону явления, уточняют вероятные пути активации исходного вещества, предшествующей его химическому взаимодействию с кислородом и разъясняют наблюдаемое при глубоких формах окисления самоускорение процесса, вызываемое автокаталитическим действием промежуточно образующихся перекисей.

На основе этих представлений, трактующих окисление углеводородов молекулярным кислородом как цепной процесс, развивающийся через посредство свободных радикалов и перекисей, построены схемы, с помощью которых делается попытка описания механизма процесса, в основном его качественной стороны.

Одним из удачных примеров подобных схем является приведенный выше механизм окисления тетралина, предложенный Медведевым и Подъяпольской. В этом случае первичную активацию молекулы углеводорода можно объяснять (не прибегая к предположению о диссоциации ее) склонностью к образованию относительно стабильных свободных радикалов, обусловленной резонансом, зависящим от присутствия ароматического цикла:

[Схема: тетралин (бензольное кольцо, конденсированное с кольцом CH_2–CH_2–CH_2–CH_2) → резонансная структура с H, $\dot{C}H$, $\dot{C}H$, CH_2, CH_2, H]

В случае углеводородов, не содержащих ароматических ядер, например простых алканов, можно предположить, что сначала весьма малое количество исходного углеводорода распадается с образованием свободных радикалов путем прямой диссоциации, например:

$$RCH_2-CH_3 \rightarrow R\dot{C}H-CH_3+H^{\bullet}$$

или в результате гетерогенного взаимодействия с кислородом на стенках сосуда. Эти радикалы дают с молекулярным кислородом продукты присоединения перекисного характера (перекисный радикал):

$$\overset{\displaystyle R}{\underset{\displaystyle CH_3}{\dot{C}H}} + O_2 \rightarrow \overset{\displaystyle R}{\underset{\displaystyle CH_3}{CH}}-OO^{\bullet}$$

Так начинается цепь. Перекисный радикал реагирует с новой молекулой, вновь образуя углеводородный радикал:

$$\overset{\displaystyle R}{\underset{\displaystyle CH_3}{CH}}-O\dot{O} + H_2\overset{\displaystyle R}{\underset{\displaystyle CH_3}{C}} \rightarrow \overset{\displaystyle R}{\underset{\displaystyle CH_3}{CH}}-OO-H + {}^{\bullet}\overset{\displaystyle R}{\underset{\displaystyle CH_3}{CH}}$$

который снова взаимодействует с кислородом, и т. д. Перекисный же радикал стабилизируется в алкильную гидроперекись. Последняя распадается, в зависимости от условий процесса, либо с образованием относительно устойчивых соединений

$$\overset{\displaystyle R}{\underset{\displaystyle CH_3}{CH}}-OO-H \rightarrow H_2O + \begin{matrix} R \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C=O$$

или радикалов, например,

$$\overset{\displaystyle R}{\underset{\displaystyle CH_3}{CH}}-OO-H \rightarrow \overset{\displaystyle R}{\underset{\displaystyle CH_3}{CH}}-\dot{O}+\dot{O}H$$

начинающих развитие новых цепей (разветвление первичной цепи), например:

$$\dot{O}H + \overset{\displaystyle R}{\underset{\displaystyle CH_3}{CH_2}} \rightarrow H_2O + \overset{\displaystyle R}{\underset{\displaystyle CH_3}{\dot{C}H}} \quad \text{и т. д.}$$

Приведенная схема, как и упомянутая выше схема автоокисления тетралина, отражает представление о том, что перекиси при автоокислении углеводородов образуются в результате двух различных цепных процессов. Первый вызывается термической активацией исходного углеводорода, второй—распадом первоначально образовавшихся перекисей.

Первый процесс, в зависимости от устойчивости и иных свойств образующейся перекиси (определяемых структурой ее и исходного углеводорода), а также температурных и других условий, может в частном случае привести к накоплению перекиси в системе в качестве конечного продукта реакции и не сопровождаться сколько-нибудь значительным разложением ее, стимулирующим второй процесс (например, при окислении ненасыщенных и некоторых других высокомолекулярных углеводородов в жидкой фазе при низких температурах).

Развитие второго цепного процесса характерно для глубоких форм окисления в жидкой фазе, а также, повидимому, для начальных стадий реакций высокотемпературного окисления и горения газообразных или высших углеводородов в парообразном состоянии.

С точки зрения этих представлений находит также объяснение ускоряющее действие света на реакции автоокисления углеводородов, вызывающее образование последними свободных радикалов, или, например, давно известное явление индуцированного окисления неокисляющихся самих по себе в данных условиях веществ в присутствии других, в частности, реагирующих с кислородом соединений, что, повидимому, связано со способностью последних легко давать свободные радикалы или окисляться с образованием перекисей, инициирующих цепное окисление первого вещества.

Доказанная на примере триарилметилов способность высокомолекулярных углеводородных радикалов возникать и существовать в растворах при низких температурах оправдывает возможность приложения приведенных схем для описания не только начальной стадии явлений высокотемпературного окисления углеводородов, но и процессов взаимодействия их с кислородом в жидкой фазе при низкой температуре. То обстоятельство, что свойство высокомолекулярных углеводородов образовывать радикалы в этих условиях в чрезвычайно большой степени зависит от их структуры, может служить объяснением резких различий в окисляемости жидких углеводородов различного строения.

Эти представления согласуются с высказанными в начале этой главы (на основе новых экспериментальных данных и анализа энергетической стороны процесса) положениями об общности механизма начальной стадии окислительных явлений, протекающих под влиянием молекулярного кислорода при низких и высоких температурах, и о возможности объединения их под общим термином «автоокисление».

Вместе с тем изложенные обобщения, суммирующие существующие взгляды на механизм автоокисления углеводородов, могут с достаточной долей уверенности служить для объяснения лишь первоначальных этапов развития процесса вследствие недостатка сведений о структуре и направлении дальнейших превращений образующихся перекисей, а также о природе и реакциях образуемых ими свободных радикалов.

Только на основе идентификации промежуточных продуктов и изучения их свойств и превращений может быть уточнена их роль в развитии реакции и решена задача построения химического меха-

низма процесса, о котором существующие в этой области сведения дают лишь самое общее представление.

В соответствии с этим и приведенные выше примеры цепного механизма автоокисления углеводородов являются лишь схемами, условный характер которых зависит от того, что не все звенья этой цепи — отдельные элементарные превращения — могут считаться строго экспериментально доказанными. Ими не отражаются также с необходимой полнотой различия в направлении окислительного процесса, зависящие от особенностей структуры исходных углеводородов.

Таким образом, следует констатировать, что существующие представления оставляют пока в значительной степени открытыми такие существенные вопросы, относящиеся к химизму процесса, как:

1) направление первоначального действия кислорода на молекулы углеводородов различного строения;

2) структура возникающих при этом в ранней стадии процесса промежуточных перекисных соединений;

3) дальнейшие превращения этих перекисей в ходе окисления;

4) механизм возникновения и взаимодействия с кислородом образующихся при автоокислении углеводородов, устойчивых кислородсодержащих соединений (спиртов, простых и сложных эфиров, альдегидов, кетонов, карбоновых кислот) и др.

Разъяснению этих вопросов в самое последнее время посвящен ряд исследований, в результате которых получены новые сведения о химизме автоокислительных превращений углеводородов. Работы эти изложены в главе III настоящей книги. Часть их была выполнена в нефтяной лаборатории ВТИ в течение 1938—1947 гг.

Глава II

ХИМИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ПЕРЕКИСЕЙ

Современные взгляды на механизм явлений автоокисления углеводородов, обобщенные в I главе, тесно связаны с представлениями о решающей роли перекисей в развитии этих процессов.

Органические перекиси привлекают к себе в последнее время все большее внимание не только в связи с их значением в реакциях автоокисления и горения углеводородов, в частности в детонационном сгорании бензинового топлива в моторах. Как уже указывалось выше, они начинают приобретать в последние годы самостоятельный интерес как продукты, находящие разнообразное и ценное техническое применение.

Между тем число полученных и исследованных органических перекисных соединений пока еще невелико, сведения об их свойствах и реакциях недостаточны, методы получения и анализа нельзя считать детально разработанными и поэтому перекиси остаются до сего времени одним из наименее изученных классов органических соединений. Следует добавить, что материалы, содержащиеся в двух монографиях Рихе, посвященных органическим перекисям [121, 122], уже устарели, а приведенная в них классификация этих соединений нуждается в пересмотре.

В связи с этим, прежде чем перейти к изложению экспериментальных исследований, посвященных выделению и изучению первоначально образующихся перекисей углеводородов и простых эфиров, необходимо коротко остановиться на современном состоянии химии органических перекисей, рассмотрев в первую очередь те группы этих соединений, представители которых были найдены или появление которых можно ожидать при автоокислении углеводородов и их кислородных производных.

В приведенный обзор органических перекисей, радикалы которых содержат углерод, водород и кислород, включены, по возможности, все соединения этого рода, ставшие известными в последние годы, в том числе и полученные в нефтяной лаборатории ВТИ и подробно описанные в последующих разделах этой главы.

ОРГАНИЧЕСКИЕ ПЕРЕКИСИ, РАДИКАЛЫ КОТОРЫХ СОДЕРЖАТ С, Н и О, ИХ КЛАССИФИКАЦИЯ, МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА

Перекисные соединения представляют собой вещества, содержащие перекисную группировку —O—O—, состоящую из двух связанных друг с другом атомов кислорода.

Органические перекиси следует рассматривать как производные перекиси водорода, в которых один или оба водородных атома замещены органическими остатками. Это положение, основанное вначале на общности химических свойств и на том факте, что многие органические перекиси получаются с помощью H_2O_2 или образуют ее при распаде, в дальнейшем подтвердилось рефрактометрическими и спектрометрическими исследованиями структуры перекиси водорода и органических перекисных соединений [123, 124, 121, 125].

В связи с этим целесообразно рассмотреть существующие представления о строении простейшего и наиболее изученного представителя класса перекисей — перекиси водорода.

Чистая (99,91%) перекись водорода представляет собой сиропообразную жидкость с $d_4^{19,9} = 1{,}4419$ и коэфициентом рефракции $n_D^{22} = 1{,}4139$, в тонких слоях бесцветную, в толстых — обладающую голубоватым цветом. При —0,89° она застывает в белые кристаллы, имеющие плотность 1,644.

Для перекиси водорода в разное время предложено несколько структурных формул:

H—O—O—H (I) H—O ≡ O—H (II) $\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{H}\!\!>\!O{=}O$ (III) $\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{H}\!\!>\!O \rightarrow O$ (IV)

Первая из них предусматривает присутствие двухвалентного, а две следующие — четырехвалентного кислорода. Формула (IV) [126] содержит одну семиполярную ковалентную связь, что должно объяснить наличие у перекиси водорода значительного дипольного момента и стремление легко отдавать один кислородный атом. Наиболее достоверной в настоящее время считается структура:

H╲O—O╱H (V)

представляющая собой вариант формулы (I), состоящая также из двух гидроксилов, кислороды которых связаны простой ковалентной связью:

$$\underset{\cdot\cdot}{H}\ \ \underset{\cdot\cdot}{H}$$
$$O:O$$

Но, в отличие от (I), модель (V) не имеет симметричного строения (атомы в ней не расположены на одной прямой), а обе OH-группы образуют угол валентности 110° с осью O—O и находятся в плоскостях, перпендикулярных друг другу. Эта формула, установленная [127] на основании квантово-механических расчетов, хорошо подтверждается химическим поведением перекиси водорода и экспе-

риментально найденным ее дипольным моментом, парахором, а также исследованием спектра комбинационного рассеяния (результаты последнего исключают, между прочим, присутствие в молекуле H_2O_2 четырехвалентного кислорода).

Путем замены водорода в H_2O_2 на изотоп водорода с атомным весом 2 получена перекись дейтерия D_2O_2 [126]. Определение скорости ее распада под влиянием ионов иода показало, что D_2O_2 устойчивее нормальной перекиси водорода (при 25° $k_{H_2O_2} = 1{,}57$; $k_{HDO_2} = 1{,}195$; $k_{D_2O_2} = 1{,}13$).

Органические перекиси, будучи производными перекиси водорода, должны рассматриваться как продукты замещения одного или двух ее водородных атомов на органические остатки (радикалы). Такими заместителями могут быть алкилы, циклоалкилы, арилы, алкилены, циклоалкилены, арилены и другие углеводородные радикалы как сами по себе, так и содержащие гидроксильные, карбонильные, карбоксильные, эфирные, а также аминные, галоидные и другие функции в разнообразных положениях. Кроме того, известны органические перекиси с перекисной группировкой, присоединенной к азоту[1] и сере[2].

Перекисные соединения, образованные замещением одного водородного атома перекиси водорода одним из перечисленных остатков, называются гидроперекисями:

R—OO—H

Соединения, возникающие в результате замещения обоих водородов перекиси водорода одинаковыми или разными радикалами принято называть просто перекисями:

R—OO—R;   R—OO—R_1

или подробнее диалкильными, диацильными, диоксидиалкильными, оксидиалкильными и другими перекисями.

Когда заместителями служат двухвалентные или другие поливалентные группы, могут возникать многоатомные гидроперекиси и перекиси, содержащие несколько перекисных групп в молекуле, например:

$R^{II}\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup OO-H}{\diagdown OO-H}$ $R^{II}\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup OO-R^{I}}{\diagdown OO-R^{I}}$ $R^{II}\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup OO \diagdown}{\diagdown OO \diagup}R^{II}$

где R^{I} — одновалентный, а R^{II} — двухвалентный радикалы.

В особую группу должны быть выделены так называемые алкилиденовые перекиси, характеризующиеся тем, что в них один угле-

---

[1] Куровский и Ниссельман [128] получили перекись пропиламина, которой они придают строение

C_3H_7—NH_3—OO—H

[2] Описана [129] перекись дибензосульфонила, которой приписывается строение $C_6H_5.SO_2$—OO—$O_2S.C_6H_5$.

Таблица 1

Классификация известных в настоящее время перекисных соединений, радикалы которых содержат C, H и O

Одноатомные	Гидроперекиси	1. Алкильные (циклоалкильные, арильные, алкиленовые, циклоалкиленовые и др.)	R^I-OO-H
		2. Оксиалкильные	$\underset{OH}{R^{II}}-OO-H$
		3. Ацильные (перкислоты)	$R^I\cdot C(=O)-OO-H$
		4. Гидроперекиси, содержащие группы: эфирную, α-окисную, карбоксильную или ее сложный эфир	$R^I-O-R^{II}-OO-H$; $R^I\cdot CH-CH-OO-H$ (с мостиком $-O-$ между CH); $R^{II}(-OO-H)-CH=CH-R^{II}C(=O)OH$
	Перекиси	1. Диалкильные (дициклоалкильные, диарильные, диалкиленовые, дициклоалкиленовые и др.) с одинаковыми радикалами	R^I-OO-R^I
		2. То же со смешанными углеводородными радикалами (алкил-циклоалкильные, алкил-арильные и др.)	$R^{III}-OO-R^{III}$ (циклическая)
		3. Диоксидиалкильные	$\underset{OH}{R^{II}}-OO-\underset{OH}{R^{II}}$
		4. Диацильные	$R^I\cdot C(=O)-OO-C(=O)\cdot R^I$
		5. Содержащие эфирные и другие кислородные функции (кроме гидроксильной и карбонильной)	$R^I-O-R^{II}-OO-R^{II}-O-R^I$; $(R^I)_2C\langle{}^{OO}_{O}\rangle C(R^I)_2$ (озониды)
		6. Перекиси с одним углеводородным и другим кислородсодержащим радикалами (монооксидиалкильные, ацилалкильные и др.)	$\underset{OH}{R^{II}}-OO-R^I$; $R^I-C(=O)-OO-R^I$
		7. Перекиси со смешанными кислородсодержащими радикалами (монооксиалкилацильные и др.)	$\underset{OH}{R^{II}}-OO-C(=O)\cdot R^I$; $R^I\cdot CH-CH(-O-)-OO-\underset{OH}{R^{II}}$
Многоатомные	Гидроперекиси	1. Алкильные (циклоалкильные, алкиленовые и др.)	$R^{II}\langle{}^{OO-H}_{OO-H}$
		2. Содержащие эфирные и другие кислородные функции	$R^{II}-O-R^{II}$ (у каждого R^{II}: $-O-O-H$)
	Перекиси	1. Алкилиденовые (содержат углеродные атомы, связанные с двумя перекисными кислородами)	$R^{II}\langle{}^{OO}_{OO}\rangle R^{II}$; $[R^{II}-OO-]_x$; $R^{II}-OO-R^{II}$, OO, OO, R^{II} (циклическая)
		2. Содержащие эфирные и другие кислородные функции	$R^{II}-OO-R^{II}$ / O / O / $R^{II}-OO-R^{II}$ (циклическая)
	Перекиси, содержащие гидроперекисные группы	Перекиси с углеводородными (или кислородсодержащими) радикалами, имеющие одну или несколько гидроперекисных групп	$R^{III}\langle{}^{(OO-H)_2}_{OO-\underset{OH}{R^{II}}}$

R^I—одновалентный, R^{II}—двухвалентный, R^{III}—трехвалентный углеводородные радикалы.

родный атом связан с двумя перекисными кислородами. Они могут существовать в мономерной или полимерной формах:

$$R{-}HC\langle{}^{O}_{O}| \qquad \begin{matrix}R\\R\end{matrix}{>}C\langle{}^{O}_{O}|$$

Мономерные алкилиденовые перекиси

$$R{-}CH\langle{}^{OO}_{OO}\rangle CH{-}R; \quad \begin{matrix}R\\R\end{matrix}{>}C\langle{}^{OO}_{OO}\rangle C{<}\begin{matrix}R\\R\end{matrix}; \quad \left[R{\cdot}CH\langle{}^{OO-}\right]_n; \quad \left[\begin{matrix}R\\R\end{matrix}{>}C\langle{}^{OO-}\right]_n;$$

Димерные алкилиденовые перекиси — Полимерные алкилиденовые перекиси

Более подробная современная классификация перекисей дана в табл. 1.

Органические перекиси — весьма реакционноспособные и обычно мало устойчивые вещества. Они более или менее легко, часто со взрывом, разлагаются при нагреве, ударе, растирании, некоторые даже при соприкосновении с шероховатыми и имеющими острые края поверхностями (неоплавленные стекло или кварц)[1]. Особенно взрывчаты низшие представители алкильных и ацильных гидроперекисей и перекисей, а также алкилиденовые перекиси.

Органические перекиси способны разрушаться при действии некоторых металлов, их гидроокисей и солей. Наиболее активны в этом отношении соли закиси железа, гидроокиси щелочей, хлориды щелочноземельных и некоторых других металлов[2], иногда металлы платиновой группы. На большинство органических перекисей разрушающе влияет вода (в особенности при длительном воздействии).

Характерной особенностью всех органических перекисных соединений является их окислительная способность. Она значительно более резко выражена у гидроперекисей, чем у перекисей.

Все гидроперекиси обладают слабокислыми свойствами, многие из них способны давать соли и эфиры, в то время как перекиси — вещества нейтральные.

Известные в настоящее время методы получения органических перекисей основаны либо на чисто синтетических путях с применением перекиси водорода (а также перекиси бария или кислоты Каро), либо на непосредственном действии молекулярного кислорода на различные соединения — способ, получивший особенное развитие в настоящее время.

Важнейшие из этих методов следующие.

1. Алкилирование или ацилирование перекиси водорода (или алкильных гидроперекисей) с помощью алкилсульфатов в щелочной среде или ангидридов и галоидангидридов кислот:

$$H_2O_2+(CH_3O)_2SO_2 \rightarrow CH_3{-}OO{-}H+CH_3OSO_2OH$$

[1] Перегонку перекисей следует вести только с хорошо оплавленными капиллярами.

[2] Эти обстоятельства также следует учитывать при работе с органическими перекисями и стремиться пользоваться кварцевой аппаратурой, так как некоторые перекисные соединения чувствительны даже к щелочи стекла. Для сушки растворов перекисей нельзя применять хлористый кальций.

$$H_2O_2+2\,(CH_3O)_2SO_2 \rightarrow CH_3{-}OO{-}CH_3+2CH_3O{\cdot}SO_2{\cdot}OH$$

$$H_2O_2+2R{\cdot}COCl \rightarrow RC{\overset{O}{\diagup\!\!\diagup}}{-}OO{-}{\overset{O}{\diagdown\!\!\diagdown}}CR+2HCl$$

$$R{-}OO{-}H+(CH_3O)_2SO_2 \rightarrow R{-}OO{-}CH_3+CH_3OSO_2OH$$

Для получения ацильных перекисей вместо H_2O_2 можно применять перекись бария:

$$BaO_2+2\,(R{\cdot}CO)_2O \rightarrow RC{\overset{O}{\diagup\!\!\diagup}}{-}OO{-}{\overset{O}{\diagdown\!\!\diagdown}}CR+\left(RC\langle{}^{O}_{O}\right)_2Ba$$

2. Действие галоидалкилов на щелочные соли органических гидроперекисей[1]:

$$R{-}OO{-}Na+BrR_1 \rightarrow R{-}OO{-}R_1+NaBr$$

3. Присоединение H_2O_2 (или органических гидроперекисей) к карбонильным соединениям:

$$RC\langle{}^{O}_{H}+H_2O_2 \rightarrow \underset{\displaystyle OH}{RCH}{-}OO{-}H$$

$$2RC\langle{}^{O}_{H}+H_2O_2 \rightarrow \underset{\displaystyle OH}{RCH}{-}OO{-}\underset{\displaystyle OH}{CH{\cdot}R}$$

$$RC\langle{}^{O}_{H}+R_1{-}OO{-}H \rightarrow R_1{-}OO{-}\underset{\displaystyle OH}{CH{\cdot}R}$$

$$2RCOR+2H_2O_2 \rightarrow \begin{matrix}R\\R\end{matrix}{>}C\langle{}^{OO}_{OO}\rangle C{<}\begin{matrix}R\\R\end{matrix}+2H_2O$$

4. Присоединение молекулярного кислорода к свободным радикалам:

$$2R^{\cdot}+O_2 \rightarrow R{-}OO{-}R$$

Например:

$$2\,(C_6H_5)_3C^{\cdot}+O_2 \rightarrow (C_6H_5)_3C{-}OO{-}C\,(C_6H_5)_3$$

5. Присоединение молекулярного кислорода к альдегидам и ненасыщенным соединениям:

$$RC\langle{}^{O}_{H}+O_2 \rightarrow RC{\overset{O}{\diagup\!\!\diagup}}{-}OO{-}H$$

$$RCH_2{-}CH{=}CHR+O_2 \rightarrow \underset{\displaystyle OO{-}H}{RCH}{-}CH{=}CHR$$

6. Присоединение молекулярного (или атомарного) кислорода к насыщенным соединениям (RH, ROH, ROR):

$$RCH_2R_1+O_2 \rightarrow \underset{\displaystyle OO{-}H}{RCHR_1}$$

[1] Эта реакция открыта и разработана в нефтяной лаборатории ВТИ. С ее помощью синтезирован впервые тетралилэтилпероксид (К. Иванов и Т. Благова).

Например:

$$\text{(C}_{10}\text{H}_{10}\text{)}CH_2 + O_2 \rightarrow \text{(C}_{10}\text{H}_{10}\text{)}CH{-}OO{-}H$$

$$R{-}OH + O \rightarrow R{-}OO{-}H$$

Например:

$$(CH_3)_3COH + H_2O_2 \rightarrow (CH_3)_3C{-}OO{-}H + H_2O$$

$$RCH_2{-}O{-}R + O_2 \rightarrow RCH(OO{-}H){-}O{-}R$$

Не касаясь всех существующих видов органических перекисных соединений, мы рассмотрим здесь гидроперекиси и перекиси с радикалами, содержащими углерод, водород, а также кислород, как представляющие наибольший интерес с точки зрения возможности их образования в процессе автоокисления углеводородов и их кислородных производных.

Эти соединения можно разбить на следующие важнейшие группы.

Алкильные и циклоалкильные гидроперекиси и перекиси

$$R{-}OO{-}H; \qquad R{-}OO{-}R$$

где R — алкилы с прямой либо разветвленной углеродной цепью или циклоалкилы и их производные с боковыми алифатическими цепями.

Известные до сего времени алкильные перекисные соединения — гидроперекиси метила, этила, пропила, изопропила, третичных бутила и амила, триэтилметила и 2,7-диметилоктила, перекиси метила, этила, третичных бутила и амила и триэтилметила, а также диалкильные перекиси со смешанными радикалами (метилэтилпероксид и пентаметилэтил — третичный бутил пероксид) получены за исключением гидроперекиси 2,7-диметилоктила синтетическим путем (алкилированием H_2O_2). Строение и свойства всех этих соединений приведены в табл. 2 и 3.

Низшие алкильные гидроперекиси — жидкости, растворимые в воде, сильно взрывчатые, с резко выраженной окислительной способностью (но более умеренной, чем у перекиси водорода). Они обладают слабокислыми свойствами и способны давать соли с щелочными и щелочноземельными металлами. Гидроперекись метила при действии щелочей разлагается с образованием водорода, муравьиной кислоты и метилового спирта. Ее термический распад при низких температурах (в отсутствии кислорода) протекает по двум направлениям [130]:

а) $$CH_3{-}OO{-}H \rightarrow HCHO + H_2O$$

б) $$CH_3{-}OO{-}H + HCHO \rightarrow CH_3{-}OO{-}CH_2(OH) \rightarrow CH_3OH + HC(=O)OH$$

Перекись диметила $CH_3{-}OO{-}CH_3$ — жидкость с т-рой кип. 13,5°, взрывающаяся от удара. Окислительная способность диалкильных

перекисей выражена чрезвычайно слабо. Они лишь очень медленно, а некоторые далеко не полно реагируют с иодистым водородом, в воде растворяются плохо, лучше в органических растворителях.

Из гидроперекисей циклоалкилов известны только:

$$C_6H_{11}{-}C(CH_3){-}OO{-}H \quad \text{и} \quad C_{10}H_{17}{-}OO{-}H$$

гидроперекись метилциклогексила — гидроперекись *транс*-декалила

полученные в нефтяной лаборатории ВТИ (табл. 2). Первая из них жидкость (т-ра кип. 53° при 0,1 *мм* рт. столба), вторая — кристаллическое тело (т-ра. плавл. 96,5°). Подробнее их свойства описаны ниже. Они отличаются исключительно высокой стабильностью и слабо выраженной способностью давать соли со щелочными металлами.

Представители дициклоалкильных перекисей вообще еще не получены.

К алкил-циклоалкильным перекисям относится третичный бутил-1-метилциклогексил-1-пероксид, представляющий собой жидкость, кипящую при 28—29° (2,5 *мм* рт. ст.).

Арильные гидроперекиси и перекиси

Соединения с перекисной группировкой, непосредственно присоединенной к углероду ароматического кольца, в чистом виде не получены[1].

Из арильных перекисных соединений (радикалы которых содержат только С и Н) известны гидроперекиси и перекиси типа:

$$R_3C{-}OO{-}H; \qquad R_3C{-}OO{-}CR_3$$

[1] Исключение, повидимому, составляет диметоксифенантрилпероксид (стр. 36 и 71), хотя придаваемое ему строение

$$(CH_3O)C_{14}H_8{-}OO{-}C_{14}H_8(OCH_3)$$

нельзя считать абсолютно достоверным.

Таблица 2

Свойства известных представителей алкильных и циклоалкильных моногидроперекисей с установленным строением

№ по пор.	Название	Эмпирическая формула	Строение	Молекулярный вес	Т-ра кипения, °C	Т-ра кипения, при давлении, мм рт. ст.	Температура плавления, °C	Удельный вес, d_4	Удельный вес, при °C	Коэфициент рефракции, n_D	Коэфициент рефракции, при °C	Метод получения	Литература
1	Гидроперекись метила	CH_4O_2	CH_3—OO—H	48,0	38—40	65	—	0,9967	15	1,36408	15	Синтез (алкилирование H_2O_2)	[121]
2	Гидроперекись этила	$C_2H_6O_2$	C_2H_5—OO—H	62,1	41—42 95° (с разложением)	55 760	—	0,955	15	1,3833	15	То же	То же
3	Гидроперекись *н*-пропила	$C_3H_8O_2$	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2$—OO—H	76,1	35 38	20 30	−90	0,9040 0,898 0,8929	20 15 21	1,3890	25		[211]
4	Гидроперекись изопропила	$C_3H_8O_2$	$(CH_3)_2CH$—OO—H	76,1	107—109	760	—	0,8927	23	1,3861	23	»	[75]
5	Гидроперекись третичного бутила (1,1-диметилэтангидропероксид-1)	$C_4H_{10}O_2$	H_3C—$C(CH_3)_2$—OO—H	90,1	4,5—5	2	+3,8—+4,8	0,896	20	1,4013	20	»	[220]
6	Гидроперекись третичного амила (1,1-диметилпропангидропероксид-1)	$C_5H_{12}O_2$	CH_3—CH_2—$C(CH_3)_2$—OO—H	104,1	26	3,5	—	0,903	20	1,4161	20	»	[221]
7	Гидроперекись триэтилметила (1,1-диэтилпропангидропероксид-1)	$C_7H_{16}O_2$	CH_3—CH—$C(C_2H_5)_2$—OO—H	132,2	28	2	+2—+3	0,914	20	1,4379	20	»	[222]
8	Гидроперекись 2,7-диметилоктила (2,7-диметилоктангидропероксид-2)	$C_{10}H_{22}O_2$	$CH_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OO—H)$—$CH_3$	174,3	49,5	0,007	—	0,8853	20	1,4360	20	Фотоокисление 2,7-диметилоктана	[223]
9	Гидроперекись метилциклогексила (1-метилциклогексангидропероксид-1)	$C_7H_{14}O_2$	CH_3—C(—OO—H) в цикле циклогексана	130,2	53	0,1	—	0,9961	20	1,4642	20	Фотоокисление метилциклогексана	[224]
10	Гидроперекись декагидронафтила (*транс*-декагидронафталингидропероксид-9)	$C_{10}H_{18}O_2$	декагидронафталин—OO—H	170,2	103	1,2	+96,5	1,15	—	1,570—1,550		Фотоокисление *транс*-декалина	[170]

Свойства известных представителей диалкильных и циклоалкильных перекисей с установленным строением[1]

№ по пор.	Название	Эмпирическая формула	Строение	Молекулярный вес	Т-ра кипения, °C	Т-ра кипения, при давлении, *мм* рт. ст.	Температура плавления, °C	Удельный вес, d_4	Удельный вес, при °C	Коэфициент рефракции, n_D	Коэфициент рефракции, при °C	Литература
1	Диметилперекись	$C_2H_6O_2$	$CH_3-OO-CH_3$	62,1	13,5	740	—100— —105	0,868	0	1,3503	0	[121]
2	Диэтилперекись	$C_4H_{10}O_2$	$C_2H_5-OO-C_2H_5$	90,1	64	740	—70	0,8266	17	1,37009	17	[225]
3	Метилэтилперекись	$C_3H_8O_2$	$CH_3-OO-C_2H_5$	76,1	40	740	—	0,8337	17	1,35898	17	[121]
4	Ди-*н*-пропилперекись	$C_6H_{14}O_2$	$CH_3-CH_2-CH_2-OO-CH_2-CH_2-CH_3$	108,2	51—53	80	—	0,8256	20	1,3911 1,3940	20,5 16	[211]
5	Ди-*трет*-бутилперекись	$C_8H_{18}O_2$	$CH_3-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}-OO-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}-CH_3$	146,2	109,2	760	—18	0,793	20	1,3872	20	[220]
6	Ди-*трет*-амилперекись	$C_{10}H_{22}O_2$	$CH_3-CH_2-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}-OO-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}-CH_2-CH_3$	174,3	44	10	—	0,821	20	1,4095	20	[221]
7	*Трет*-бутилпентаметилэтилперекись	$C_{11}H_{24}O_2$	$CH_3-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}-OO-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}-CH_3$	188,3	27,5	4	—	0,827	20	1,4150	20	[222]
8	Ди-триэтилметилперекись	$C_{14}H_{30}O_2$	$(CH_3-CH_2)_3C-OO-C(CH_2-CH_3)_3$	230,4	—	—	—	0,882	20	1,4405	20	То же
9	1-метилциклогексил-1-*трет*-бутилперекись	$C_{11}H_{22}O_2$	$\overset{CH_3}{C}-OO-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}-CH_3$	186,3	28—29	2,5	—	0,881	20	1,4350	20	» »

[1] Все эти перекиси были получены синтетическим путем (алкилирование H_2O_2).

где все три, два или один R у углерода, связанного с —OO—группой, являются арильными радикалами[1].

К арильным гидроперекисям этого типа принадлежат гидроперекиси:

$H_3C-C_6H_4-CH_2-OO-H$,
гидроперекись *п*-ксилола

$CH_3-CH(C_6H_5)-OO-H$
гидроперекись этилбензола

$C_6H_5-C(CH_3)_2-OO-H$
гидроперекись изопропилбензола

$CH_3-CH_2-CH_2-HC(C_6H_5)-OO-H$
гидроперекись *н*-бутилбензола

$C_6H_5-C(C_2H_5)(CH_3)-OO-H$
гидроперекись вторичного бутилбензола

$H_2C(-OO-H)-C_6H_4-CH(CH_3)-CH$
гидроперекись *п*-цимола

$(C_6H_5)_2\,CH—OO—H$ и $(C_6H_5)_3\,C—OO—H$

гидроперекись дифенилметана, гидроперекись трифенилметана

полученные за исключением последней в результате автоокисления соответствующих углеводородов. Гидроперекись трифенилметана синтезирована действием перекиси водорода на трифенилхлорметан в ацетоновом растворе в присутствии щелочи.

Пять первых веществ — бесцветные жидкости, образующие кристаллические натриевые соли. Нагревание гидроперекиси *п*-цимола ведет к разложению (начиная со 100°) с выделением газов; при дальнейшем повышении температуры происходит осмоление с появлением красно-бурых вязких продуктов, ближе не исследованных. Гидроперекиси ди- и трифенилметанов — твердые кристаллические вещества (т-ры плавл. 51 и 82°).

[1] Соединения эти являются, строго говоря, арилзамещенными алкильными (аралкильными) гидроперекисями и перекисями. Выделение их в самостоятельную группу оправдано особенностями их химических свойств, вызванных присутствием ароматического цикла, отличающими их от алкильных (и циклоалкильных) гидроперекисей и перекисей, не содержащих ароматического ядра.

К классу арильных гидроперекисей должны быть отнесены также гидроперекиси тетралина, индана и октогидроантрацена

гидроперекись тетралина (кристаллическое вещество с т-рой плавл. 56°) — CH—OO—H

гидроперекись индана (жидкость, кипящая при 64—65° при 0,01 *мм* рт. ст.) — CH—OO—H

гидроперекись октогидроантрацена (кристаллы с т-рой плавл. 88°) — CH—OO—H

полученные окислением соответствующих углеводородов кислородом воздуха. Химические свойства этих соединений, определяемые присутствием в них ароматического цикла, гораздо ближе к свойствам описанных выше гидроперекисей ксилола, этилбензола и высших алкилбензолов (способность легко давать натриевые соли, склонность к осмолению при нагревании), чем к свойствам гидроперекисей циклонов (метилциклогексана и декалина), у которых, как это было нами установлено, способность к образованию солей и реакциям конденсации выражена несравненно слабее.

Физические свойства полученных до сего времени арильных гидроперекисей приведены в табл. 4.

Представителями арильных перекисей являются давно известная кристаллическая перекись трифенилметила

$$(C_6H_5)_3\ C—OO—C\ (C_6H_5)_3$$

с т-рой плавл. 185—186° и ряд других перекисей арилметилов, описанных Шмидлиным [131] и полученных автоокислением соответствующих свободных триарилметильных радикалов.

К смешанным арил-алкильным перекисям относятся:

CH—OO—CH_3
тетрагидронафтилметилпероксид

CH—OO—CH_3
гидринденилметилпероксид (описан Гоком и Лангом [132])

CH—OO—C_2H_5
тетрагидронафтилэтилпероксид (т-р кип. 52° при 0,003 *мм* рт. ст.; $d_4^{20} = 1,0617$; $n_D^{20} = 1,5321$), синтезированный в нефтяной лаборатории ВТИ[1]

[1] Путем этилирования гидроперекиси тетралина (К. Иванов и Т. Благова).

Таблица 4

Свойства известных гидроперекисей (с установленным строением), радикалы которых содержат ароматические ядра

	Название	Эмпирическая формула	Строение	Молекулярный вес	Т-ра кипения, °C	Т-ра кипения при давлении, *мм* рт. ст.	Температура плавления, °C	Удельный вес d_4	Удельный вес при температуре, °C	Коэфициент рефракции n_D	Коэфициент рефракции при температуре, °C	Метод получения	Литература
1	Гидроперекись *п*-ксилола (*п*-толилметангидропероксид)	$C_9H_{10}O_2$	$H_3C-C_6H_4-CH(H)-OO-H$	138,2	51	0,05	+2	1,072	20	1,5322	20	Фотоокисление *п*-ксилола	[168]
2	Гидроперекись этилбензола (1-фенилэтангидропероксид-1)	$C_8H_{10}O_2$	$C_6H_5-CH(CH_3)-OO-H$	138,2	45	0,05	—	1,075	20	1,52695	20	Фотоокисление этилбензола	То же
3	Гидроперекись изопропилбензола (2-фенилпропангидропероксид-2)	$C_9H_{12}O_2$	$C_6H_5-C(CH_3)_2-OO-H$	152,2	53	0,1	—	1,062 1,063	20 20	1,5242 1,5233	20 20	Фотоокисление изопропилбензола Автоокисление изопропилбензола	Плетнева и Иванов, а также [157]
4	Гидроперекись *н*-бутилбензола (1-фенилбутангидропероксид-1)	$C_{10}H_{14}O_2$	$C_6H_5-CH(CH_2C_2H_5)-OO-H$	166,2	56	0,006	—	1,016	20	1,5103	20	Фотоокисление *н*-бутилбензола	Иванов, Савинова, Жаховская
5	Гидроперекись вторичного бутилбензола (2-фенилбутангидропероксид-2)	$C_{10}H_{14}O_2$	$C_6H_5-C(CH_3)(C_2H_5)-OO-H$	166,2	49	0,006	—	1,0431	20	1,5208	20	Фотоокисление вторичного бутилбензола	[226]
6	Гидроперекись *п*-цимола (*п*-изопропилфенилметангидропероксид)	$C_{10}H_{14}O_2$	$(CH_3)_2HC-C_6H_4-CH(H)-OO-H$	166,2	—	—	—	—	—	—	—	Автоокисление *п*-цимола	[162]

	Название	Эмпирическая формула	Строение	Молекулярный вес	Т-ра кипения, °C	при давлении, *мм* рт. ст.	Температура плавления, °C	Удельный вес d_4	при температуре, °C	Коэфициент рефракции n_D	при температуре, °C	Метод получения	Литература
7	Гидроперекись дифенилметана (дифенилметангидропероксид) . . .	$C_{13}H_{12}O_2$	H–O–O–C(H)	200,2	—	—	+51	—	—	—	—	Фотоокисление дифенилметана	[157]
8	Гидроперекись трифенилметана (трифенилметангидропероксид) . .	$C_{19}H_{16}O_2$	C—OO—H	276,3	—	—	+82	—	—	—	—	Действие трифенилхлорметана на H_2O_2 в присут. раствора KOH (50%)	[137]
9	Гидроперекись индана (гидринденгидропероксид-1)	$C_9H_{10}O_2$	CH—OO—H	150,2	74—75	0,01	—	1,15051	20	1,56214	20	Фотоокисление индана	[166]
10	Гидроперекись тетралина (тетрагидронафталингидропероксид-1) . .	$C_{10}H_{12}O_2$	CH—OO—H	164,2	—	—	+56	—	—	—	—	Автоокисление тетралина	[160] [58]
11	Гидроперекись октогидроантрацена (октогидроантраценгидропероксид-1)	$C_{14}H_{18}O_2$	CH—OO—H	218,3	—	—	+88	—	—	—	—	Автоокисление октогидроантрацена	[167]

Все три перекиси представляют собой вязкие бесцветные жидкости. Иодометрическим (а также станнометрическим) методом в них определяется лишь от 10 до 20% содержащегося активного кислорода.

Алкиленовые и циклоалкиленовые гидроперекиси и перекиси

R—OO—H,   R—OO—R

где R — алкиленовый радикал с прямой или разветвленной цепью или циклоалкиленовый радикал (либо его алкильное производное с двойной связью в ядре).

Из подобных соединений с надежно установленным строением известны гидроперекиси с OO—H—группой у одного из углеродных атомов, находящихся в β-положении к двойной связи:

$CH_2{=}CH\cdot CH(OOH)-CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ — гидроперекись гексена-I

(цикл)CH—OO—H — гидроперекись циклогексена

а также аналогично построенные гидроперекиси циклопентена, метилциклогексена и *п*-ментена-3, полученные окислением соответствующих углеводородов молекулярным кислородом. Присутствие и положение в них двойной связи доказано бромированием и другими путями. Ранее этим соединениям приписывали строение [18, 64]:

R—CH(O—)—CH(—O)—R (O—O) и (циклический) O—O с CH и HC

но, согласно исследованиям последнего времени, подобные циклические перекиси, если и образуются при автоокислении алкенов и цикленов, то лишь в исключительных случаях [133]. В чистом виде они до сего времени не были выделены.

Отличительным свойством приведенных циклоалкиленовых гидроперекисей, представляющих собой перегоняющиеся жидкости, является их склонность к полимеризации. В связи с этим выделение их в мономерной форме связано со значительными трудностями.

Представитель циклоалкиленовых перекисей аскаридол — единственная известная устойчивая органическая перекись, встречающаяся в природе,— имеет терапевтическое значение; она найдена [134] в эфирном масле семян Chenopodium authelminticum (цитварное семя)[1] и является терпеновым производным со структурой:

$CH_3-CH-CH_3$ / (цикл с мостиком O—O) / CH_3

[1] Аскаридол обладает бо́льшей антигельминтной активностью, чем сантонин, также присутствующий в масле Chenopodium.

Смешанные циклоалкилен-алкильные перекиси

(цикл)CH—OO—CH_3 и $H_3C-CH-CH_3$ / (цикл)CH—OO—CH_3 / CH_3

получены Гок и Ланг [132] метилированием гидроперекисей циклогексена и *п*-ментена-3 с помощью диметилсульфата.

Перекисные соединения с точно установленным строением алкадиеновых, алкиновых и более сложных ненасыщенных углеводородов неизвестны.

Алкилиденовые перекиси

I: $R_2C\langle O-O \rangle$ II: $R_2C\langle OO, OO \rangle CR_2$ III: $[R_2C(-OO-)]_n$

где R — углеводородные радикалы или водород.

Алкилиденовые перекиси отличаются тем, что содержат углерод, связанный с двумя перекисными кислородами.

Мономерные алкилиденовые перекиси (I) — крайне неустойчивые соединения и в чистом виде не получены.

Из димерных перекисей (II) известны кристаллические:

$H_3C-HC\langle OO, OO \rangle CH-CH_3$ — диэтилидендипероксид (т-ра плавл. 63°)

$(CH_3)_2C\langle OO, OO \rangle C(CH_3)_2$ — димерная перекись ацетона (т-ра плавл. 132°)

$C_6H_5\cdot HC\langle OO, OO \rangle CH\cdot C_6H_5$ — дибензилидендипероксид (т-ра плавл. 202°)

и другие, полученные действием кислоты Каро на кетоны и альдегиды.

Низкомолекулярные перекиси этого типа летучи, отличаются крайней взрывчатостью и способностью легко диссоциировать в присутствии воды (и минеральных кислот) с образованием H_2O_2.

Представителями полимерных этилиденовых перекисей (III) являются

$C_2H_5\cdot HC-OO-CH\cdot C_2H_5$, через O—O связанные с $C_2H_5\cdot CH$ — жидкий трипропилентрипероксид [218]

и

$CH_3-C(CH_3)-OO-C(CH_3)-CH_3$, через O—O связанные с $C(H_3C)(CH_3)$ — тримерная перекись ацетона

последняя представляет собой кристаллическое вещество, с т-рой плавл. 98°, полученное при действии H_2O_2 на ацетон. Она образуется также, как установлено нами, в качестве одного из промежуточных продуктов автоокисления изопропилового эфира (в результате перегруппировки возникающей первоначально двухатомной гидроперекиси).

Ацильные гидроперекиси и перекиси

$$RC(=O)—OO—H \qquad RC(=O)—OO—C(=O)R$$

где R — углеводородные радикалы (или водород).

Ацильные гидроперекиси, или органические перкислоты, как их иначе называют, получаются действием перекиси водорода на ангидриды кислот или из соответствующих диацильных перекисей и этилата натрия. Они образуются также в качестве промежуточных продуктов при автоокислении альдегидов.

Пермуравьиная $HC(=O)—OO—H$, перуксусная, перпропионовая и пермасляная кислоты представляют собой бесцветные жидкости. Низшие члены ряда легко летучи, растворимы в воде, в чистом состоянии неустойчивы и сильно взрывчаты. Гидроперекиси капронила и бензоила $C_6H_5 . C(=O)—OO—H$ — кристаллические вещества; для последней известны щелочные и щелочноземельные соли.

Ацильные гидроперекиси характеризуются резко выраженными окислительными свойствами. Низшие представители быстрее перекиси водорода выделяют иод из иодистого калия. Соединения с этиленовыми связями окисляются ими в окислы (Прилежаев [135])

$$C_6H_5—C(=O)—OO—H + >C=C< \rightarrow C_6H_5C(=O)—OH + >C\overset{O}{—}C<$$

Реакция эта проходит количественно, что позволяет применять растворы перуксусной и пербензойной кислот в качестве реактивов для количественного определения двойной связи в органических соединениях[1] (Наметкин [136]).

Из ацильных перекисей известны перекиси диацетила $CH_3—C(=O)—OO—C(=O)—CH_3$, дипропионила, дибутирила, дивалерила, дикапронила, дибензоила $C_6H_5—C(=O)—OO—C(=O)—C_6H_5$ (производящаяся в технических масштабах) и многие другие, получаемые действием перекиси водорода или ее солей на ангидриды и хлорангидриды кислот. Они представляют собой большей частью твердые кристаллические вещества, обычно трудно растворимые в воде, обладающие значительно большей химической и термической устойчивостью, чем ацильные гидроперекиси. В отличие от последних, они лишь медленно реагируют с иодистым водородом.

[1] За исключением соединений с сопряженными двойными связями, где реакция протекает иначе.

Перекись диацетила способна сильно взрывать, особенно при незначительном растирании. Перекись дибензоила выдерживает значительное нагревание, плавясь почти без разложения (103°).

Смешанные алкил-ацильные перекиси получены в результате реакции между гидроперекисями алкилов и галоидангидридами кислот:

$$R—C(R)(R)—OO—H + Cl—C(=O)—R \rightarrow R—C(R)(R)—OO—C(=O)—R + HCl$$

где R — углеводородный радикал (или водород).

Эти соединения можно рассматривать как сложные эфиры алкильных гидроперекисей (их не удается получить из перкислоты и алкоголя [137]; гидролитическое разложение смешанных перекисей также дает не перкислоту и спирт, а гидроперекись алкила и кислоту).

Из соединений этого типа получены ацетильное производное гидроперекиси этила $CH_3 \cdot CH_2 — OO — C(=O) . CH_3$, бензоильное производное гидроперекиси трифенилметила $(C_6H_5)_3\ C—OO—C(=O) \cdot C_6H_5$, терефталевые эфиры гидроперекисей метила, этила и изопропила и в последнее время ряд производных гидроперекиси третичного бутила [138].

Оксиалкильные гидроперекиси и перекиси

$R^{II}(OH)—OO—H$	$(OH)R^{II}—OO—R^{II}(OH)$	$R^{I}—OO—R^{II}(OH)$
Оксиалкильная гидроперекись	Диоксидиалкильная перекись	Оксидиалкильная перекись

где R^{I} — одновалентные, а R^{II} — двухвалентные углеводородные радикалы.

Из этой группы перекисей известны только соединения типа:

$$R—CH(OH)—OO—H \qquad R—CH(OH)—OO—CH(OH)R \qquad R—CH(OH)—OO—R_1$$

(где R — алкильный радикал или водород, а R_1 — углеводородный радикал) с гидроксилом у углерода в α-положении по отношению к перекисной группировке, получаемые в результате конденсации альдегидов с перекисью водорода или с алкильными гидроперекисями (см. выше, стр. 51) в эфирном (Рихе [121]) или, в последнем случае, лучше бензольном (по нашим данным [139]) растворе.

Простейшие α-монооксимоноалкильные гидроперекиси — гидроперекиси оксиметила $CH_2(OH)—OO—H$ и оксиэтила — жидкости.

Полученные высшие представители этого ряда — гидроперекись α-оксигептила $C_6H_{13}—CH(OH)—OO—H$ и далее до гидроперекиси α-оксидуодецила $C_{11}H_{23}—CH(OH)—OO—H$ — твердые вещества (с т-рами плавл. от 40 до 67°) плохо растворимы в воде. α-Монооксиалкильные гидроперекиси не обладают ни взрывчатыми свойствами (хотя энергично разлагаются при перегреве), ни резко выраженной окислительной способностью. Выделение ими иода из HJ во многих случаях протекает не количественно.

Из числа α-диоксидиалкильных перекисей известны почти все представители до перекиси диоксидуодецила включительно. Простейшее соединение этого типа — перекись диоксиметила — кристаллическое вещество с т-рой плавл. 62—64°, хорошо растворимо в воде, взрывчата. В присутствии следов щелочи она быстро разлагается с выделением водорода (молекулярного):

$$CH_2(OH)—OO—CH_2(OH) \rightarrow 2HC(=O)—OH + H_2$$

Диоксидиэтилпероксид и его ближайшие гомологи — жидкости. Высшие члены ряда, начиная с перекиси диоксигептила, — твердые вещества (т-ры плавления их приведены в табл. 5).

Диоксидиалкильные перекиси обладают еще более умеренными окислительными свойствами, чем оксиалкильные гидроперекиси. Активный кислород определяется количественно иодометрическим способом только у низших представителей, растворимых в воде. Они легко реагируют с растворами щелочей, диссоциируя на исходные вещества: альдегид и H_2O_2 (за исключением одного диоксидиметилпероксида, который, как было указано выше, разлагается на муравьиную кислоту и водород).

Монооксидиалкильные перекиси представляют собой перегоняющиеся жидкости, растворимые в воде и во многих органических растворителях. Только низший представитель этой группы перекисей (монооксидиметилпероксид $CH_3—OO—CH_2—OH$) обладает взрывчатыми свойствами, высшие — лишь слабо вспыхивают при перегреве. Монооксиалкильные перекиси отличаются значительной реакционной способностью, но она проявляется в меньшей степени в сторону окислительного действия. С иодистым калием эти перекиси не реагируют полностью (часто лишь на 50%). Особенно чувствительны они к щелочам, в присутствии которых распадаются;

Таблица 5

Температуры плавления высших диоксидиалкильных перекисей

№ по пор.	Название	Эмпирическая формула	Строение	Молекулярный вес	Т-ра плавл. °С
1	Диоксигептилперекись	$C_{14}H_{30}O_4$	$C_6H_{13}—CH(OH)—OO—CH(OH)—C_6H_{13}$	262,4	69
2	Диоксиоктилперекись	$C_{16}H_{34}O_4$	$C_7H_{15}—HC(OH)—OO—CH(OH)—C_7H_{15}$	290,4	72
3	Диоксинонилперекись	$C_{18}H_{38}O_4$	$C_8H_{17}—HC(OH)—OO—CH(OH)—C_8H_{17}$	318,4	74
4	Диоксидецилперекись	$C_{20}H_{42}O_4$	$C_9H_{19}—HC(OH)—OO—CH(OH)—C_9H_{19}$	346,5	82
5	Диоксиундецилперекись	$C_{22}H_{46}O_4$	$C_{10}H_{21}—HC(OH)—OO—CH(OH)—C_{10}H_{21}$	374,5	84
6	Диоксидуодецилперекись	$C_{24}H_{50}O_4$	$C_{11}H_{23}—HC(OH)—OO—CH(OH)—C_{11}H_{23}$	402,6	84

оксиметилалкильные перекиси (оксидиметильная и оксиметилэтильная) — по схеме

$$CH_3—OO—CH_2OH \rightarrow CH_3O^{\bullet} + HC(=O)—OH + H^{\bullet}$$
$$CH_3O^{\bullet} \rightarrow {}^1/_2CH_3OH + {}^1/_2CH_2O$$

с выделением атомарного водорода (обесцвечивающего раствор метиленовой сини), а оксиэтильные и высшие оксиалкильные — с образованием альдегидов без выделения газообразных продуктов.

Из арильных оксиметилперекисей известна оксиметильная перекись тетрагидронафтила

$$C_{10}H_{11}—CH—OO—CH_2OH$$

полученная в нефтяной лаборатории Теплотехнического института [139]. Она представляет собой кристаллическое вещество с т-рой плавл. 47,3°.

Для оксиметилперекиси тетрагидронафтила, так же как и для продуктов конденсации с формальдегидом других не третичных гидроперекисей, можно, по мнению А. Д. Петрова (по аналогии со структурами, принятыми для продуктов присоединения HCHO к нитропроизводным углеводородов), помимо формулы

$$>CH-OO-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH_2}}$$

предусмотреть также формулу

$$>C\begin{matrix}CH_2OH\\OO-H\end{matrix}$$

Это предположение подтверждается наблюдавшейся нами индиферентностью третичных гидроперекисей к формальдегиду, а также способностью оксиметилперекиси тетрагидронафтила реагировать с тетраацетатом свинца (стр. 79).

Монооксидиалкильные перекиси интересны тем, что представители их, в частности оксиметилалкильные перекиси, найдены среди продуктов окисления углеводородов в паровой фазе.

Смешанные м о н о о к с и а л к и л а ц и л ь н ы е п е р е к и с и в чистом виде не выделены. Указания на их образование в качестве промежуточных продуктов окисления альдегидов перкислотами

$$H_3C-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-OO-H+H-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 \rightarrow H_3C-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-OO-\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{CH}}-CH_3 \rightarrow 2CH_3C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{matrix}$$

получены Каганом и Любарским [140].

Гидроперекиси и перекиси, содержащие эфирные группы

Из перекисных соединений этого типа описаны главным образом вещества с —OO — группой у углерода, связанного с эфирным кислородом: гидроперекиси с открытой цепью атомов и несколько перекисей, в том числе циклического строения.

К соединениям с OO—H группой принадлежат:

г и д р о п е р е к и с ь $C_2H_5-O-\underset{\displaystyle OO-H}{\underset{|}{CH}}-CH_3$, синтезированная Рихе, образующаяся, как можно предполагать, при автоокислении этилового эфира, и гидроперекиси:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>\underset{\displaystyle OO-H}{\underset{|}{C}}-O-CH<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} \quad \text{и} \quad CH_3-\underset{\displaystyle \underset{\displaystyle \underset{\displaystyle H}{|}}{O}}{\underset{\displaystyle |}{\underset{\displaystyle O}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}}}}-O-\underset{\displaystyle \underset{\displaystyle \underset{\displaystyle H}{|}}{O}}{\underset{\displaystyle |}{\underset{\displaystyle O}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}}}}-CH_3$$

возникающие в качестве первоначальных продуктов автоокисления диизопропилового эфира, полученные в нефтяной лаборатории В. Т. И. (подробнее об их свойствах будет сказано ниже). Все они являются бесцветными маслообразными жидкостями.

Для этих соединений характерна их склонность переходить при стоянии в результате перегруппировки во взрывчатые алкилиденовые перекиси.

Из д в у з а м е щ е н н ы х п р о и з в о д н ы х п е р е к и с и в о д о р о д а, с о д е р ж а щ и х э ф и р н ы е г р у п п ы, известны полученные синтетическим путем

$$\begin{matrix}C_6H_5-CH-O-CH_2-C_6H_5\\ |\\ O\\ O\\ |\\ C_6H_5-CH-O-CH_2-C_6H_5\end{matrix}$$

перекись диметоксифенантрила, которой придается строение

[структурная формула: два фенантреновых ядра с группами $-OCH_3$ и H_3CO-, связанные группой $-OO-$]

и циклические перекиси:

$$\begin{matrix} & OO & \\ H_2C & & CH_2\\ | & & |\\ O & & O\\ & CH_2 & \end{matrix} \qquad \begin{matrix} & OO & \\ H_3C-CH & & CH-CH_3\\ | & H & |\\ O & \underset{|}{\overset{|}{C}} & O\\ & CH_3 & \end{matrix} \qquad \text{и}$$

пертриоксиметилен (т-ра кип. 35°)

триоксиэтилиденмонопероксид (т-ра плавл. 45°)

$$\begin{matrix}H_2C-OO-CH_2\\ | \qquad\quad |\\ O \qquad\quad O\\ | \qquad\quad |\\ H_2C-OO-CH_2\end{matrix}$$

тетраоксиметилендипероксид

К перекисным соединениям с —OO— и эфирной группами в цикле относятся также озониды, имеющие согласно Штаудингеру [141] строение:

$$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}>C\begin{matrix}OO\\O\end{matrix}C<\begin{matrix}R\\R\end{matrix}$$

(где R — радикал или водород), образующиеся в результате присоединения озона к ненасыщенным веществам и представляющие собой самостоятельный класс органических соединений.

Перекисные соединения с α-окисной группировкой

Из этих соединений получены кристаллическая оксиметилперекись окиси этилидена (т-ра плавл. 30°):

$$\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2{-}CH}{-}OO{-}CH_2OH$$

выделенная в нашей лаборатории из продуктов окислительного разложения *н*-гептана и 2-метилгексана в паровой фазе при 255—300°, а также сложная кристаллическая перекись

$$C_6H_5{-}\underset{\substack{|\\ OH}}{CH}{-}OO{-}\underset{\diagdown O \diagup}{CH{-}C}(C_6H_4)_2$$

(плавится при 160° с разложением) [142].

Помимо перечисленных выше типов перекисных соединений, радикалы которых содержат углерод, водород и кислород, получены также перекиси, содержащие карбоксильную группу или ее сложный эфир, образующиеся при автоокислении высших ненасыщенных алифатических одноосновных кислот и их метиловых и этиловых эфиров. Исследование последних [143, 144 и 145] показало, что они являются гидроперекисями с OO—H группой у одного из углеродных атомов, находящихся в β-положении к двойной связи. Так, например, метиловый эфир олеиновой кислоты образует две гидроперекиси:

$$C_8H_{17}CH{=}\underset{\substack{|\\ O\\ O\\ |\\ H}}{CH}CH\,(CH_2)_6\overset{\substack{O\\ /\!/}}{C}{-}OCH_3 \quad \text{и}$$

$$C_7H_{15}\underset{\substack{|\\ O\\ O\\ |\\ H}}{CH}\cdot CH{=}CH\,(CH_2)_7\overset{\substack{O\\ /\!/}}{C}{-}OCH_3,$$

метиловый эфир линолевой кислоты — преимущественно одну

$$C_4H_9CH_2CH{=}CH\underset{\substack{|\\ OO-H}}{CH}CH{=}CHCH_2\,(CH_2)_6\overset{\substack{O\\ /\!/}}{C}{-}OCH_3$$

Наконец, чрезвычайно интересным, но мало исследованным видом перекисных соединений являются многоатомные гидроперекиси и перекиси, имеющие несколько перекисных функций в молекуле.

Помимо немногочисленных представителей этого рода соединений, описанных выше и относящихся к алкилиденовым перекисям и гидроперекисям простых эфиров, известны полученные в нефтяной лаборатории ВТИ: двухатомная гидроперекись 2,7-диметилоктана и найденное в продуктах парофазного окисления циклогексана воздухом при 316° вещество $(H{-}OO)_2 \cdot C_6H_9{-}OO{-}CH_2OH$, содержащее у циклогексанового кольца две гидроперекисных и одну оксиметилперекисную группу (положение которых не установлено), представляющее собой вязкую жидкость с $d_4^{20} = 1{,}310$, не перегоняющуюся (при 3 *мм* рт. ст.) без разложения [11].

Из приведенных в этой главе данных об органических перекисях, содержащих C, H и O, и путях их получения следует, что многие из этих соединений образуются в качестве первоначальных или последующих промежуточных продуктов автоокисления углеводородов и их кислородных производных.

Увеличение относительно незначительного числа известных к настоящему времени органических перекисных соединений с точно установленным строением и пополнение в равной степени ограниченных сведений об их химических свойствах должны способствовать изучению промежуточных реакций автоокисления углеводородов и дать надежный материал для построения химического механизма процесса. Они будут также содействовать развитию методов органического синтеза, в области которого перекиси, являясь поставщиками свободных радикалов, позволяют осуществить ряд новых удивительных превращений.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЕРЕКИСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Характерной особенностью всех перекисных соединений, как уже указывалось выше, является присутствие в них одной или нескольких —OO— групп, состоящих из двух соединенных друг с другом атомов кислорода. Один из них, слабо связанный, легко освобождающийся и отдаваемый другим телам при окислительных реакциях, осуществляемых непосредственно перекисями, принято называть «активным» кислородом.

Способы открытия и количественного определения активного кислорода

Аналитическое определение активного кислорода (дополненное данными элементарного анализа) является важнейшей характеристикой перекисных соединений, дающей возможность судить о присутствии и количестве содержащихся в них перекисных групп.

Активный кислород перекисной группы способен ко многим специфическим реакциям, которые не дает кислород, связанный в другой форме в органических соединениях. Он легко выделяет иод из кислых, а в некоторых случаях даже нейтральных растворов иодистого калия, окисляет анилин, кислые растворы хлористого олова,

соли закисного железа, обесцвечивает индиго, окрашивает растворы титановой и ванадиевой кислот и пр.[1]

Помимо наиболее распространенного иодистого калия, весьма чувствительным реагентом для качественного обнаружения активного кислорода в различных видах перекисных соединений является соль закиси железа[2].

Однако не все известные реакции на перекисный кислород могут быть использованы для качественного и количественного определения активного кислорода в органических перекисях. Так, например, титановая и, повидимому, ванадиевая кислоты специфичны только для перекиси водорода, а с органическими перекисями они реагируют только, поскольку последние способны образовать перекись водорода (расщепляясь под влиянием воды или серной кислоты, присутствующей в реагенте).

Наиболее употребительными и надежными способами количественного определения активного кислорода в органических перекисных соединениях являются иодометрический и станнометрический методы, хотя и они не всегда позволяют полностью определять активный кислород, в особенности у высокомолекулярных дизамещенных производных перекиси водорода.

Иодометрический метод основан на определении путем титрования тиосульфатом иода, выделяемого перекисью из кислого раствора иодистого калия:

$$R—OO—H+2HJ=ROH+H_2O+2J$$

Условия этого определения, применявшиеся нами в процессе настоящей работы, заключались в следующем: навеска в 0,1—0,2 *г* чистой перекиси (или соответственно большее количество углеводородного раствора ее) растворялась в 20 *мл* ледяной уксусной кислоты. После добавления избытка (15 *мл*) 10% свежеприготовленного водного раствора иодистого калия смесь оставалась стоять в течение 24 час. в темноте при комнатной температуре и затем выделившийся иод титровался 0,1 *N* раствором гипосульфита. Параллельно всегда ставился холостой опыт.

Существует много разновидностей иодометрического метода: на-

[1] Отдельными авторами описаны различные другие реакции, которые дает перекисный кислород (с пентакарбонилом железа [146], с ксантогенатом Na [58], с тетраацетатом свинца [152], сульфоновая [148], бензидиновая [149] и другие реакции). Многие из них используются, наряду с ускорением выделения J из KJ в присутствии катализаторов ($Fe^{\cdot\cdot}$ и Mo), для качественного обнаружения и различения отдельных групп органических перекисей. Некоторые из этих реакций, которыми мы пользовались в наших исследованиях, будут описаны ниже. Следует заметить, что не все эти реакции одинаково надежны.

[2] Реактив, известный под названием тиоцианат, готовится растворением соли Мора (7 *г*) и роданистого аммония (5 *г*) в дестиллированной воде (500 *мл*) и добавлением ацетона (500 *мл*) и 20% серной кислоты (20 *мл*). Полученный раствор имеет розовую окраску, и для полного восстановления присутствующей примеси $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ в него вносят 2—3 *г* металлического железа.

С помощью этого реактива могут быть открыты не только органические гидроперекиси; окрашивание раствора тиоцианата [147] вызывают также значительно менее реакционноспособные диалкильные перекиси, что было нами подтверждено на примере тетрагидронафтилэтилпероксида.

пример, для улучшения растворения перекиси определение ведут в растворе этилового или изопропилового (Кастерина и Иткина [235]) спирта или ацетона (проверенных на отсутствие примесей, выделяющих J из KJ), с целью ускорения реакции применяют встряхивание (в частности в атмосфере азота, Медведев [81], для исключения окисляющего влияния кислорода воздуха), вместо уксусной кислоты пользуются минеральной кислотой и т. д. Недостатком метода является неприменимость его для анализа перекисей, содержащих активные двойные связи, присоединяющие часть выделившегося иода, что приводит к заниженным результатам[1].

Станнометрический метод, основанный на определении количества хлористого олова, необходимого для расщепления перекиси:

$$R—OO—H+SnCl_2+2HCl=R—OH+SnCl_4+H_2O$$

был разработан Гоком и Шрадером [151]. Методика последних авторов, несколько модифицированная нами и использованная в изложенных ниже наших исследованиях, заключается в следующем: в коническую колбу с притертой пробкой, содержащую навеску 0,02—0,1 *г* перекиси (или ее углеводородный раствор) и наполненную углекислотой, приливается с помощью точно калиброванной пипетки 10 *мл* 0,2 *N* раствора $SnCl_2$ в разбавленной соляной кислоте. Затем колба нагревается при закрытой пробке на водяной бане при 95° в течение 5 мин. при непрерывном встряхивании (в начале нагревания колба на момент приоткрывается для выравнивания давления). Затем закрытая колба ставится для охлаждения на 2 мин. в воду комнатной температуры (при этом необходимо вновь на момент приоткрыть пробку), после чего в нее добавляется 20 *мл* соляной кислоты (уд. вес 1,12) и непрореагировавшее $SnCl_2$ в ней оттитровывается при пропускании CO_2 0,1 *N* водным раствором $FeCl_3$ в присутствии 10 капель 1% водного раствора индигокармина до не исчезающей при взбалтывании зеленой окраски. Разница в количестве миллилитров 0,1 *N* $FeCl_3$, израсходованных на холостую и основную пробы, дает содержание активного кислорода.

Эта методика была проверена нами на чистых гидроперекиси и оксиметилперекиси тетрагидронафтила и дала (в пределах навесок 0,02 — 0,1 *г*) близкие к теории и удовлетворительно сходящиеся результаты (табл. 6), чего для оксиметилперекиси тетрагидронафтила иодометрическим путем, как показывают данные табл. 7, получить не удается.

Следует, однако, отметить, что, будучи наиболее пригодными для количественного определения активного кислорода в гидроперекисях, в том числе содержащих активные двойные связи, и оксиметилперекисях, станнометрический метод дает явно заниженные резуль-

[1] Этот недостаток устранен в способе, разработанном П. Панютиным, О. Плетневой и Л. Гиндиным [227] для анализа активного кислорода в крекинг-бензинах, основанного на определении не только иода, освобождающегося при восстановлении перекиси, но и оставшегося не израсходованным иодистого калия (оттитровывается раствором окисного железа). Представляет несомненный интерес проверка применимости этого метода к анализу индивидуальных перекисных соединений, в частности перекисей ненасыщенных углеводородов.

Таблица 6

Проверка станнометрического метода определения активного кислорода на оксиметилперекиси тетралина

Исходная перекись	Навеска, *г*	Растворитель	Содержание активного кислорода: вычислено, *мл* 0,1 *N* раствора $FeCl_3$	найдено, *мл* 0,1 *N* раствора $FeCl_3$	найдено, %
Оксиметилперекись $C_{10}H_{11}—OO—CH_2OH$ (т-ра плавл. 47,2°)	1,1048	—	10,8	10,25	95
	0,1064	Тетралин-1,86 *мл*	11,0	11,6	105
	0,0516	То же	5,3	5,2	98
	0,0484	»	4,9	4,75	96
	0,0246	»	2,55	2,65	104
	0,0262	»	2,7	2,75	102
	0,0092	»	0,95	1,15	122
	0,0094	»	0,97	1,30	134

Таблица 7

Результаты определения активного кислорода в гидро- и оксиметилперекиси тетралина иодометрическим методом

Исходная перекись	Навеска, *г*	Растворитель	Содержание активного кислорода: вычислено, *мл* 0,1 *N* раствора $Na_2S_2O_3$	найдено, *мл* 0,1 *N* раствора $Na_2S_2O_3$	найдено, %
Гидроперекись $C_{10}H_{11}—OO—H$ (т-ра плавл. 56°)	0,1186	—	14,5	15,15	104
	0,1098	Тетралин 1,86 *мл*	13,4	13,9	104
	0,1108	Декалин 1,86 *мл*	13,5	14,3	105
Оксиметилперекись $C_{10}H_{11}—OO—CH_2OH$ (т-ра плавл. 47,3°)	0,1050	—	10,8	13,4	123
	0,1393	Тетралин 1,86 *мл*	14,4	16,7	116
	0,0985	Декалин 1,85 *мл*	10,15	12,8	126

таты при анализе диалкильных перекисей (более низкие, чем иодометрия) и, таким образом, во всяком случае в описанной интерпретации он не является универсальным, как, впрочем, и остальные известные методы.

К числу последних относится и способ Джуля и Вильсона [191], с помощью которого, вообще, нельзя надежно определять содержание активного кислорода в органических перекисях любого типа, так как положенная в его основу реакция восстановления перекиси сернокислой солью закиси железа в алкоголь на самом деле не протекает количественно, а сопровождается одновременным частичным каталитическим разложением перекиси под влиянием закисного железа. В той же мере неудовлетворительные результаты при определении активного кислорода в индивидуальных гидроперекисях и перекисях (в чистом виде и в растворах) дает, как показала предпринятая нами проверка, недавно опубликованный Таннером и Брауном [150] так называемый бихроматный метод, базирующийся на той же реакции, а также способ Сиггиа [227], основанный на восстановлении перекисей мышьяковистым ангидридом (избыток последнего оттитровывают затем раствором иода).

Таким образом, подводя итоги рассмотрению способов количественного определения активного кислорода в органических перекисных соединениях, следует сделать вывод, что отдельные из существующих методов (иодометрический, станнометрический) позволяют с достаточной степенью точности находить содержание активного кислорода в органических гидроперекисях и в ацильных и оксиалкильных перекисях. Для количественного же определения такового в диалкильных перекисях (а также в полимерных перекисях, образуемых олефиновыми и диолефиновыми углеводородами) в настоящее время надежной методики не существует.

Установление строения органических перекисей

Наиболее трудным этапом исследования органических перекисных соединений является определение их строения.

Для перекисей, образующихся в результате автоокисления индивидуальных углеводородов, в тех случаях, когда есть уверенность, что они (возникая при мягких условиях окисления) представляют собой первоначальные продукты реакции, положение несколько облегчается тем, что, во-первых, углеродный скелет исходной углеводородной молекулы обычно остается в них сохранившимся, во-вторых, такие первичные перекисные соединения не содержат иных кислородных функций.

Тогда для выяснения структуры следует:

1) установить, является ли исследуемое соединение гидроперекисью или перекисью,

2) определить местонахождение перекисной группы.

Первый вопрос решается обычно с помощью качественных реакций, которых на гидроперекисную группу существует несколько. Наиболее надежные из них[1]:

[1] Косвенными признаками присутствия гидроперекисной группы могут служить наличие у исследуемого соединения кислотных свойств (окрашивание спиртового раствора лакмоида) и быстрота выделения им иода из иодистого калия, хотя сам по себе каждый из этих показателей не является надежным, так как испытуемая перекись может содержать (в качестве продуктов ее частичного распада) как следы органических кислот, так и H_2O_2 (способной реагировать с KJ почти так же быстро, как органические гидроперекиси).

1) способность давать соли (щелочных и щелочноземельных металлов) и эфиры;

2) образование при обработке формальдегидом оксиметилперекиси, открываемой по обесцвечиванию щелочного раствора метиленовой сини;

3) способность катализировать реакцию О. Пипик;

4) положительная реакция с тетраацетатом свинца.

Свойством давать соли со щелочными и щелочноземельными металлами обладают, повидимому, все гидроперекиси, хотя и не в одинаковой степени. Так, например, низшие алкильные гидроперекиси (метила, этила и изопропила) легко дают бариевые соли, а гидроперекиси тетралина, ксилола, этилбензола, изопропилбензола, нормального и вторичного бутилбензолов дают натриевые соли при действии водных растворов соответствующих гидроокисей металлов. Для последней группы перекисных соединений реакция образования солей использована для выделения их в чистом виде из окисленных углеводородов. В то же время, как наблюдалось нами, гидроперекиси нафтеновых углеводородов (декалина, метилциклогексана) не обладают способностью быстро и количественно образовывать натриевые соли в подобных условиях.

Образование гидроперекисями при обработке формальдегидом оксиметилперекисей (открываемых по обесцвечиванию щелочного раствора метиленовой сини) использовано нами для доказательства присутствия гидроперекисной группы у перекиси тетралина [139] и перекисных соединений, образующихся при парофазном окислении бензиновых углеводородов [11, 12]. Как и в предыдущем случае гидроперекиси нафтеновых углеводородов реагируют с формальдегидом в тех же условиях крайне вяло.

О. Пипик в 1938 г. [148] была описана реакция образования сульфона (выпадающего в виде белого кристаллического осадка) при обработке циклопентена или алифатических диеновых углеводородов с двойными связями в α-, ω- положениях спиртовым раствором сернистого газа. Эта реакция катализируется органическими гидроперекисями, в отсутствии которых в обычных условиях она не идет. По сообщению О. Пипик диалкильные перекиси, как, например, диэтилпероксид, ее не вызывают.

Предпринятая нами проверка этой реакции с применением додекадиена-1,11[1] на чистых гидроперекисях этила, третичного бутила, тетрагидронафтила и оксиметилперекиси тетрагидронафтила показала, что все испытанные соединения, за исключением оксиметилперекиси, катализируют образование сульфона додекадиеном-1,11. При этом, как было нами замечено, необходимо избегать разогревания смеси перекиси и диена с петролейным эфиром (при приливании к ней раствора SO_2 в метиловом спирте) путем сильного охлаждения реагентов, в противном случае оксиметилперекись тетрагидронафтила, а следовательно, вероятно, и другие оксиметилперекиси,

[1] Этот углеводород, любезно предоставленный нам чл.-корр. АН СССР проф. А. Д. Петровым, был синтезирован в его лаборатории в Институте органической химии Академии наук СССР.

способные при нагревании диссоциировать на гидроперекись и карбонильное соединение, вызывают реакцию образования сульфона.

Характерная реакция гидроперекисей с тетраацетатом свинца описана Griге [152]. $Pb(O.CO.CH_3)_4$, являющийся умеренным окислителем, реагирует с гидроперекисями в уксуснокислом растворе на холоду довольно бурно с разогреванием и выделением кислорода. В случае гидроперекиси тетралина реакция идет по уравнению:

$$2\ \text{[тетралил]}CH{-}OO{-}H + Pb(O{-}CO{-}CH_3)_4 = 2\ \text{[тетралон]}C{=}O + O + 2CH_3C(=O){-}OH + Pb(O{-}CO{-}CH_3)_2 + H_2O$$

По мнению Григе, тетраацетат свинца взаимодействует только с гидроперекисной группой, а с диалкильными перекисями не реагирует.

Нами были поставлены специальные опыты с целью проверки этого предположения и изучения действия $Pb(O.CO.CH_3)_4$ на индивидуальные гидроперекиси и перекиси различного строения. При этом были испытаны гидроперекиси декалина, метилциклогексана, тетралина, изопропилбензола, одноатомная и двухатомная гидроперекиси 2,7-диметилоктана, смесь гидроперекисей циклоалкеновых углеводородов и водный раствор H_2O_2; из двузамещенных производных перекиси водорода были взяты перекись бензоила, тетрагидронафтилэтилпероксид и оксиметилперекись тетрагидронафтила.

Реакция осуществлялась при комнатной температуре следующим образом. В небольшое количество жидких исходных перекисных соединений на часовом стекле вносились кристаллы тетраацетата свинца[1]. Твердые гидроперекиси и перекиси применялись в виде концентрированных растворов в ледяной уксусной кислоте.

Результаты, приведенные в табл. 8, показывают, что в то время как гидроперекиси (в том числе H_2O_2) энергично, с разогреванием и выделением газа, реагируют с $Pb(O.CO.CH_3)_4$, испытанные перекиси (диалкильные, диацильные) остаются к нему совершенно индиферентными при примененных условиях. Исключение составляет оксиметилперекись тетрагидронафтила, что связано, повидимому, с наличием у ней таутомерной структуры

$$\text{[тетралил]}C(CH_2{-}OH)(OO{-}H)$$

обладающей свободной гидроперекисной группой (см. выше, стр. 70).

[1] Тетраацетат свинца приготовлялся путем медленного добавления 80 г чистого свинцового сурика к 400 г ледяной уксусной кислоты, нагретой до 80° при энергичном размешивании. Выкристаллизовавшийся по охлаждении $Pb(OCOCH_3)_4$ отфильтровывался, промывался ледяной уксусной кислотой и сушился в вакуум-эксикаторе над твердой щелочью. Т-ра плавл. полученных белых кристаллов 175—180°.

Таблица 8

Испытание перекисных соединений различного строения с тетраацетатом свинца

Перекисные соединения				Раствори-тель	Реакция с тетраацетатом свинца
№	Ряд	Название	Строение		
1	Гидроперекиси	Гидроперекись декалина	$C_{10}H_{17}-OO-H$ (декалин)—OO—H	Ледяная уксусная кислота (1 : 3)	Через несколько секунд — энергичная реакция с разогреванием смеси и выделением газов
2	Гидроперекиси	Гидроперекись метилциклогексана	CH_3 C—OO—H (циклогексан)	—	То же
3	Гидроперекиси	Гидроперекись тетралина	(тетралин)CH—OO—H	Ледяная уксусная кислота (1 : 3)	»
4	Гидроперекиси	Гидроперекись изопропилбензола	$C_6H_5-C(CH_3)_2-OO-H$	—	»
5	Гидроперекиси	Гидроперекись 2,7-диметилоктана, одноатомная	$CH_3\cdot CH(CH_3)\cdot(CH_2)_4\cdot C(CH_3)_2-OO-H$	—	»
6	Гидроперекиси	Гидроперекись 2,7-диметилоктана, двухатомная	$CH_3\cdot CH(CH_3)\cdot(CH_2)_3\cdot CH(OOH)-C(CH_3)(OOH)-CH_3$	—	Через несколько секунд — вспышка с выделением белого дыма
7	Гидроперекиси	Смесь гидроперекисей циклоалкеновых углеводородов		—	Через несколько секунд — энергичная реакция с разогреванием смеси и выделением газов
8	Гидроперекиси	Перекись водорода . .	H—OO—H	Вода (1 : 7)	Сразу же энергичная реакция. Кристаллы тетраацетата бегают по поверхности раствора, как металлический натрий по поверхности воды
9	Перекиси	Тетрагидронафтилэтилпероксид	(тетралин)CH—OO—C_2H_5	—	Не реагирует
10	Перекиси	Перекись бензоила . .	$C_6H_5-C(=O)-OO-C(=O)-C_6H_5$	Горячая ледяная уксусная кислота	Не реагирует
11	Перекиси	Оксиметил перекись тетраги ронафтила	(тетралин)CH—OO—CH_2—OH	Ледяная уксусная кислота	Через несколько секунд энергичная реакция

Таким образом, с помощью приведенных опытов установлено, что тетраацетат свинца является специфическим реактивом на гидроперекисную группу, позволяющим надежно открывать присутствие ее в перекисных соединениях.

Определение местонахождения —ОО— группы у перекисей углеводородов удается путем осторожного разрушения ее, не затрагивающего по возможности углеродного скелета молекулы, либо сопровождаемого расщеплением его вблизи перекисной группы. Образующиеся в результате более устойчивые (чем исходная перекись или гидроперекись) кислородсодержащие соединения (спирт, альдегид или кетон) идентифицируются затем обычными путями.

Затруднения, встречающиеся при этом, заключаются в том, что применяемые реакции не во всех случаях проходят гладко и количественно, так как часто превращения органических перекисных соединений с различно построенными радикалами протекают в различных направлениях и недостаточно изучены. Так, например, исследование вторичных явлений при восстановлении некоторых органических гидроперекисей в алкоголи [153] показало, что восстановление перекиси тетралина сульфитом натрия (21 *г* перекиси обрабатывались 50 *г* $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$) дало 90% α-тетралола, тогда как при применении для этой же цели бисульфита (21 *г* перекиси встряхивались с 16 *г* $NaHSO_3$ в 150 *г* воды при температуре ниже 10°) получено только 35% α-тетралола, 30% 1,2-дигидронафталина и 2,5 *г* бис-(тетрагидро-1-нафтилового) эфира. Подобным же образом ведут себя по отношению к этим восстановителям и гидроперекиси циклогексена и ментена. С другой стороны, согласно нашим наблюдениям гидроперекиси цикланов (метилциклогексана, декалина) не восстанавливаются полностью ни сульфитом, ни бисульфитом и для этого необходимы более сильные восстановители (иодистоводородная кислота, цинковая пыль с уксусной кислотой).

Вследствие этого в процессе исследования строения вновь получаемых перекисей приходится иногда перепробовать несколько методов разрушения перекисной группы, прежде чем удается выбрать наиболее подходящий.

Часто, в особенности при работе с высокомолекулярными перекисями, образовавшиеся в результате их разложения кислородсодержащие вещества оказываются ранее не охарактеризованными, что осложняет дальнейший ход исследования.

Наиболее употребительным способом разрушения перекисной группы (с целью определения ее местонахождения в молекуле исследуемой перекиси) является восстановление в алкоголь при помощи иодистого водорода, сульфита и бисульфита натрия, цинковой пыли с уксусной кислотой и других восстановителей.

Кроме того, было применено также осторожное окисление перманганатом, тетраацетатом свинца и другими окислителями, приводящее обычно к образованию карбонильных соединений, каталитическое расщепление с помощью солей закиси железа, щелочей и других реагентов, в результате которого также возникают альдегиды или кетоны, и, наконец, гидролитическое разложение.

И в этих случаях направление распада перекисей часто различно и зависит от их структуры. Так, например, в противоположность алкильным перекисным соединениям с О—О— группой у первичного или вторичного углерода, разрушение которых может протекать при мягких условиях без нарушения целости углеродного скелета, термическое и каталитическое разложение третичных алкильных гидроперекисей и перекисей часто сопровождается расщеплением С—С связей. На это обстоятельство недавно обратили внимание Георг и Уолш [154], которые приходят к выводу, что при распаде третичных перекисных соединений расщепляется сначала О—О связь, а затем слабейшая соседняя (с перекисной группой) С—С связь. При этом из алкильных радикалов, соединенных с углеродом у перекисной группы, отщепляется обычно больший, поскольку связь его с этим углеродным атомом более слабая (как показывает опыт [155], энергия диссоциации С—С у $C_2H_5-C_2H_5$ меньше, чем у $C_2H_5-CH_3$, а последняя в свою очередь меньше, чем у этана).

Это правило подтверждается на многочисленных примерах разложения третичных гидроперекисей и перекисей, в том числе:

1) гидроперекиси трифенилметила [137] при действии на нее катализаторов или нагревании выше точки плавления

$$\text{Ф}_3\text{C}-\text{OO}-\text{H} \rightarrow \text{Ф}_3\text{C}-\dot{\text{O}}+\dot{\text{O}}\text{H} \rightarrow \text{Ф}_2\text{C}=\text{O}+\text{ФOH}$$

2) гидроперекисей третичных производных бензола [156], например, гидроперекиси изопропилбензола при нагревании ее с разбавленной серной кислотой [157]:

$$CH_3-\underset{\text{Ф}}{\overset{CH_3}{C}}-OO-H \rightarrow CH_3-\underset{\text{Ф}}{\overset{CH_3}{C}}-O^{\bullet}+\dot{O}H \rightarrow (CH_3)_2C=O+\text{ФOH}$$

3) перекисей третичных бутила [158] и амила [159] при нагревании:

$$CH_3-\underset{CH_3}{\overset{C_2H_5}{C}}-OO-\underset{CH_3}{\overset{C_2H_5}{C}}-CH_3 \rightarrow 2H_3C-\underset{CH_3}{\overset{C_2H_5}{C}}-O^{\bullet} \rightarrow 2\,(CH_3)_2C=O+2\dot{C}_2H_5 \;\; (\rightarrow C_4H_{10})$$

В этом же направлении, как нами было показано (стр.109), происходит разложение гидроперекиси 2,7-диметилоктана под влиянием сернокислой соли закиси железа.

Способы осуществления некоторых из упомянутых методов определения положения перекисной группы, использованных в процессе наших исследований, подробнее описаны ниже.

Глава III

ПЕРЕКИСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, ПЕРВОНАЧАЛЬНО ОБРАЗУЮЩИЕСЯ ПРИ АВТООКИСЛЕНИИ УГЛЕВОДОРОДОВ И ПРОСТЫХ ЭФИРОВ

Исследование промежуточных реакций и промежуточных продуктов автоокисления углеводородов сопряжено со значительными трудностями.

Неблагоприятными факторами, от которых зависят эти трудности, являются: неустойчивость образующихся в результате первоначального присоединения кислорода к углеводородной молекуле перекисных соединений, крайне реакционноспособных, не выдерживающих нагрева. С другой стороны, то обстоятельство, что эта первичная реакция требует для своего начала подвода тепла извне, т. е. нагревания реакционной смеси. Кроме того, дальнейшее развитие окислительного процесса, сопровождающееся экзотермическими явлениями (частичный распад образующихся перекисей), может, со своей стороны, вызвать повышение температуры в реакционной зоне. Все это приводит к тому, что промежуточные перекисные соединения в обычных условиях протекания автоокислительного процесса имеют лишь мимолетное существование, быстро подвергаясь в ходе его дальнейшим превращениям, что чрезвычайно осложняет возможность их выделения и получения в чистом виде.

Именно поэтому до самого последнего времени были известны лишь единичные примеры выделения промежуточно образующихся перекисей при автоокислении в жидкой фазе относительно высокомолекулярных[1] индивидуальных углеводородов, удававшиеся в тех редких случаях, когда исходные вещества вследствие особенностей их структуры обладали способностью окисляться при более или менее низкой температуре, а образующиеся перекиси отличались относительной стабильностью, выдерживая неизбежное и в этих случаях нагревание.

[1] Окисляемость углеводородов, принадлежащих к одному и тому же гомологическому ряду, обычно возрастает с увеличением молекулярного веса (при однотипной структуре).

ПУТИ ИЗОЛИРОВАНИЯ ПЕРЕКИСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, ПЕРВОНАЧАЛЬНО ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ АВТООКИСЛЕНИИ УГЛЕВОДОРОДОВ И ПРОСТЫХ ЭФИРОВ

Первыми индивидуальными перекисями с точно установленным строением, выделенными при автоокислении подобных, легко реагирующих с кислородом углеводородов в жидкой фазе, были перекиси тетралина и циклогексена. Позже были изолированы перекиси α-гексена, *п*-цимола, октогидроантрацена и изопропилбензола.

Получение перекиси тетралина

Перекись тетралина получается путем барботирования тетралина воздухом при 75° (в колбе с обратным холодильником) в течение 60—70 час.

В нефтяной лаборатории ВТИ разработан ускоренный метод получения этой перекиси окислением тетралина в присутствии катализатора (0,01—0,002% нафтената марганца) [199], позволяющий достигнуть того же выхода перекиси в течение 10—12 час.

Плотность исходного тетралина увеличивается в процессе реакции с 0,971—0,972 до 0,992—1,000 при 15°. Более глубокое окисление ведет к частичному разложению образующейся перекиси, что создает затруднения при последующем ее выделении. Продукт реакции после отгонки от него в вакууме (1—2 *мм* рт. ст.) непрореагировавшего углеводорода (температура обогревающей водяной бани не выше 75°), подвергается охлаждению до 0°. При этом выкристаллизовывается перекись в виде бесцветных игл. Полученная сырая перекись (выход ее 15—17% от окисленного тетралина) отжимается на шоттовском фильтре, промывается 1—2 раза холодным петролейным эфиром и дважды перекристаллизовывается из петролейного эфира. Т-ра плавл. чистой перекиси тетралина 56°. Данные элементарного анализа и определения молекулярного веса отвечают формуле $C_{10}H_{12}O_2$. Иодометрическое определение активного кислорода подтверждает присутствие одной перекисной группы. Соединение это представляет собой гидроперекись

CH—OO—H

Данная структура подтверждена авторами [58] и [160], получившими это соединение, следующим путем:

1) установленной ими способностью перекиси давать щелочные (и щелочноземельные) соли типа

CH—OO—Na

из которых при подкислении их водных растворов может быть получена обратно исходная гидроперекись и

2) образованием в результате восстановления перекиси тетралина α-тетралола и при каталитическом разложении ее — α-тетралона.

Осуществленный в нашей лаборатории анализ фильтрата, полученного после удаления кристаллической перекиси из остатков от перегонки окисленного тетралина, показал содержание в нем значительного количества активного кислорода (2,9 вес. %, эквивалентного содержанию 29% перекиси $C_{10}H_{12}O_2$). В связи с возникшим предположением о присутствии там другого (возможно жидкого) перекисного соединения, например, β-изомера гидроперекиси тетралина или двухатомной гидроперекиси этого углеводорода, нами было предпринято более детальное исследование упомянутого фильтрата. Обработкой его в бензольном растворе[1] водной щелочью (25% раствором NaOH) перекись была полностью выделена в виде натриевой соли. В результате разложения последней на холоду разбавленной кислотой получено кристаллическое вещество с т-рой плавл. 56°, оказавшееся той же α-гидроперекисью тетралина, что дополнительно подтвердилось отсутствием депрессии температуры плавления пробы смешения ее с чистым тетрагидронафталингидропероксидом-I. Этот факт свидетельствует о том, что α-гидроперекись тетралина является главным и практически единственным продуктом перекисного характера, образующимся в начальной стадии автоокисления тетралина в примененных условиях, и что направление первоначального действия молекулярного кислорода на тетралин в этих условиях совершенно четко выражено и ограничивается пероксидацией α-метиленовой группы нафтенового ядра.

Получение перекиси циклогексена

Перекись циклогексена получена еще в 1930 г. Н. Зелинским и П. Борисовым [69]. Строение ее установили позже Григе с сотрудниками [152] и независимо от них Гок и Шрадер [60]. Последние авторы пользовались следующим методом получения перекиси; циклогексен встряхивали в течение 200 час. в колбе в атмосфере кислорода при 30—35°. Образовавшуюся перекись (выход ее до 20%) выделяли из окисленного углеводорода путем разгонки его в вакууме. Т-ра кип. чистой мономерной перекиси циклогексена 52—53° при 0,3 *мм* рт. ст.; $d_4^{20} = 1{,}0575$. Формула ее $C_6H_{10}O_2$. Иодометрический анализ подтверждает присутствие одной перекисной группы. Строение перекиси циклогексена выражается структурной формулой:

CH—OO—H (в цикле циклогексена)

подтверждаемой:

1) способностью ее реагировать с тетраацетатом свинца;

2) способностью присоединять бром в количестве двух атомов на молекулу;

3) образованием при восстановлении перекиси — спирта циклогексен-1-ол-3 и другими путями.

---

[1] После извлечения кислот раствором соды.

Характерной особенностью гидроперекиси циклогексена является склонность ее к полимеризации при стоянии или небольшом нагреве, вследствие чего только часть ее удается при получении выделить в мономерном состоянии.

Получение перекиси α-гексена

Перекись α-гексена получена [161] окислением *н*-гексена-1 кислородом в течение 200 час. в присутствии 0,1% полухлористой меди в качестве катализатора при условиях, описанных для окисления циклогексена. Выход перекиси в результате разгонки продукта реакции около 2% от исходного углеводорода. Т-ра кип. ее 35° при 0,2 *мм* рт. ст., $d_4^{20} = 0{,}9527$; $n_D^{20} = 1{,}459$.

Она является гидроперекисью, обладающей строением:

CH_2
‖
CH
|
HC—OO—H
|
CH_2
|
CH_2
|
CH_3

подтвержденным восстановлением гидроперекиси в алкоголь *н*-гексен-1-ол-3.

Получение перекиси *п*-цимола

Перекись *п*-цимола выделена [162] в результате барботирования *п*-цимола кислородом при 60° в течение 10 дней, обработки продукта окисления 35% раствором NaOH и разложением образовавшейся соли гидроперекиси разбавленной соляной кислотой. Полученная гидроперекись имела формулу $C_{10}H_{14}O_2$ и обладала строением:

H_2C—OO—H
|
(бензольное кольцо)
|
H_3C—CH—CH_3

что было доказано образованием при гидролизе ее куминового альдегида.

Получение перекиси октогидроантрацена

Перекись октогидроантрацена получена [167] путем встряхивания октогидроантрацена в растворе бензола (не содержащего сернистых соединений) в атмосфере сухого кислорода при 60—75° и последующей отгонки углеводородов в вакууме. Она представляет собой бесцветные шестиугольные кристаллы, которые после пере-

кристаллизации из бензола плавились при 88° и отвечали формуле $C_{14}H_{18}O_2$. Строение перекиси

>CH—OO—H

доказано:

1) способностью ее образовывать натриевую соль;

2) восстановлением ее в октогидроантрацен-ол-1 и

3) образованием при каталитическом разложении октогидроантраценона-1.

Гидроперекись октогидроантрацена обладает значительной термической устойчивостью.

Получение перекиси изопропилбензола

Перекись изопропилбензола методом термического окисления впервые получена в СССР несколькими исследователями независимо друг от друга. В частности, она выделена О. Плетневой и К. Ивановым[1] в результате барботирования изопропилбензола кислородом при 80—83° в течение 100 час., отгонки части непрореагировавшего углеводорода, обработки остатка 35% раствором NaOH и разложения выпавшей соли гидроперекиси при 0° 5% серной кислотой. Полученная гидроперекись изопропилбензола имела формулу $C_9H_{12}O_2$ и обладала строением:

CH_3
—C—OO—H
CH_3

подтверждаемым способностью ее давать натриевую соль и реагировать с тетраацетатом свинца и образованием при каталитическом разложении с помощью $FeSO_4$ ацетофенона. Константы гидроперекиси изопропилбензола: $d_4^{20} = 1,063$; $n_D^{20} = 1,5233$.

При парофазном окислении углеводородов в отдельных случаях исследование промежуточных продуктов удавалось при применении метода «закалки» реакции (путем резкого охлаждения реакционной смеси, например, на выходе из реакционной трубки, при работе по методу потока). Однако выделенные при этом промежуточные соединения, в том числе органические перекиси, либо содержали меньшее, чем у исходных углеводородов, число углеродных атомов, не являясь, повидимому, первично образующимися соединениями, как это наблюдалось в нашей лаборатории при исследовании окисления изомерных гептанов [12], либо представляли собой продукты частичной конденсации первоначально возникающих перекисей с карбонильными соединениями, что доказано нами на примере циклогексана [11].

Но применение катализаторов позволяет рассчитывать на получение первоначальных перекисей и в условиях парофазного окисления

[1] Работа, выполненная в начале 1946 г. в ЦИАТИМ.

углеводородов. Известно, например, что в присутствии паров бромистого водорода третичные алканы начинают окисляться молекулярным кислородом уже при 158° с образованием гидроперекисей (при объемном соотношении — углеводород : O_2 : HBr = 8 : 8 : 1) и перекисей (при соотношении 2 : 2 : 1). В результате окисления изобутана в этих условиях получены гидроперекись и перекись третичного бутила [120].

Некоторые данные о структуре промежуточных перекисных соединений, в особенности образующихся при высокотемпературном окислении и горении углеводородов, получены с помощью физических методов исследования, главным образом спектроскопии; однако эти методы не дают возможности изолировать их и, следовательно, судить об их свойствах и превращениях.

ПРИМЕНЕНИЕ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО СВЕТА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ РЕАКЦИЙ И ПОЛУЧЕНИЯ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТОВ АВТООКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

Ограниченные успехи, достигнутые до сего времени в области получения в чистом виде перекисных соединений, первоначально образующихся при автоокислении углеводородов, заставляют искать новые пути разрешения этой задачи.

Наиболее эффективной мерой в этом направлении должно служить снижение температуры окислительного процесса и проведение его при таких температурных условиях, в которых промежуточные продукты еще сохраняют определенную устойчивость и таким образом допускают их выделение и исследование.

Для этой цели могут оказаться пригодными различные пути замены тепловой активации окисляемого вещества иными формами активации. Одним из таких средств является возбуждение его с помощью световой энергии, способной в ряде случаев вызывать и ускорять химические процессы при относительно низких температурах. Применение ультрафиолетового света для этой цели представляет особый интерес в связи с чувствительностью к нему многих окислительных реакций.

В литературе описаны попытки фотохимического исследования механизма некоторых окислительных процессов, в частности, окисления кислородом воздуха алифатических спиртов [163] и ароматических углеводородов [164], ограничившиеся, однако, лишь измерением скорости образования промежуточных перекисей, которые не были выделены и исследованы.

Окисление органических соединений молекулярным кислородом под влиянием ультрафиолетового света для получения в чистом виде промежуточных перекисных соединений впервые разработано и осуществлено в нефтяной лаборатории ВТИ в 1939 г. при изолировании и исследовании свойств перекиси изопропилового эфира [165][1]. При этом было показано, что эфир, барботируемый кислородом в кварцевых колбах, облучаемых светом ртутной лампы, окисляется в этих условиях со значительно большей, чем обычно, скоростью, при относи-

[1] Эта работа начата в 1939 г. и закончена в 1940 г. Опубликована она была позже в связи с обстоятельствами военного времени [165].

тельно низкой температуре, что образующаяся в качестве главного продукта перекись не отличается от возникающей при реакции, не возбужденной ультрафиолетовым светом, и что последний не вызывает ее разложения при температуре опыта (50°).

В 1940 г. с помощью окисления под действием ультрафиолетового света нами был впервые получен представитель перекисей углеводородов нафтенового ряда — перекись декалина.

Несколько позже наших первоначальных исследований метод окисления под влиянием ультрафиолетового света в иной интерпретации[1] был применен Григе в Карлсруэ для получения первично образующихся перекисей ненасыщенных углеводородов — циклопентена и метилциклогексена [152]. В 1942—1944 гг. за границей таким же путем была изолирована еще одна циклоалкеновая перекись (*п*-ментена-3 [132]), перекиси нафтеново-ароматического (индан [166]) и жирно-ароматических (*п*-ксилол, этилбензол, изопропилбензол, дифенилметан [168, 157]) углеводородов и перекиси метилового эфира олеиновой кислоты [143].

Детали строения этих перекисных соединений (являющихся гидроперекисями) приведены в главе IV. Следует отметить, что среди констант этих веществ, приводимых авторами, отсутствуют данные о количественном содержании в них активного кислорода, что в известной мере затрудняет суждение об их чистоте.

В последнее время с помощью окисления при облучении ультрафиолетовым светом в нашей лаборатории получены перекиси метилциклогексана, нормального и вторичного бутилбензолов, а также насыщенного алканового углеводорода — 2,7-диметилоктана.

Таким образом, метод окисления под действием ультрафиолетового света оказался весьма плодотворным для получения промежуточных продуктов и исследования промежуточных реакций автоокисления углеводородов. Применение его позволило значительно увеличить число известных до того перекисей, образующихся в начальной стадии автоокисления углеводородов и их кислородных производных, в частности, впервые получить не известные ранее перекиси насыщенных (циклановых и алкановых) углеводородов, а также простых эфиров,что не удавалось с помощью других методов.

В последующих разделах этой главы приводится подробное описание условий получения и результатов исследования свойств выделенных в нефтяной лаборатории ВТИ перекисных соединений углеводородов и изопропилового эфира.

ПЕРЕКИСЬ, ОБРАЗУЮЩАЯСЯ ПРИ ФОТООКИСЛЕНИИ ДЕКАГИДРОНАФТАЛИНА

Ко времени начала данной работы из перекисей, образующихся в качестве первоначальных продуктов автоокисления углеводородов, были выделены только производные относительно легко реагирующих с молекулярным кислородом в жидкой фазе ненасыщенных (циклогексен, α-гексен), нафтеново-ароматических (тетралин) и

[1] Встряхивание углеводородов в атмосфере кислорода в колбах из увиолевого стекла, освещаемых ультрафиолетовым светом.

жирно-ароматических (*п*-цимол) углеводородов, т. е. соединений, содержащих активные двойные связи или ароматические циклы.

В ходе предпринятых нами исследований промежуточных реакций и промежуточных продуктов автоокисления углеводородов мы заинтересовались возможностью получить и изучить свойства перекисей, первоначально образующихся при автоокислении насыщенных, в первую очередь циклановых углеводородов. В качестве первого представителя таковых был выбран декагидронафталин.

Окисление декагидронафталина (декалина) в жидкой фазе молекулярным кислородом начинается и идет с заметной скоростью, в отличие от тетралина, при значительно более высокой температуре, что затрудняет возможность проследить промежуточные реакции процесса и выделить образующуюся перекись.

С целью замены термического активирования процесса иной формой активации декалин был подвергнут воздействию кислорода при облучении ультрафиолетовым светом. Таким образом, оказалось возможным начать процесс окисления при относительно низкой температуре и, задержав его на стадии образования перекиси, изолировать последнюю в чистом виде и подробно исследовать. Перекись декалина была впервые выделена и исследована нами в 1940 г. (как это следует из отчетных данных ВТИ), после чего работа была прервана. Некоторые дополнительные исследования, уточняющие доказательство ее строения, заканчивались в 1944 г. [170].

Перекись декалина обладает формулой $C_{10}H_{18}O_2$. Она представляет собой твердое тело, кристаллизующееся в виде тонких длинных игл (из петролейного эфира) с т-рой плавл. 96,5°. Перекись хорошо растворяется в этиловом эфире, бензоле, четыреххлористом углероде, метиловом и этиловом спиртах, ацетоне, несколько хуже в охлажденном петролейном эфире и не растворима в воде; в пламени горелки сгорает спокойно, без взрыва. Она лишь медленно выделяет иод из раствора HJ, не восстанавливается полностью при нагревании с водным раствором сульфита натрия, реагирует с концентрированным раствором NaOH (водно-спиртовым) только при повышенной температуре, образуя натриевую соль, не конденсируется количественно с HCHO (с образованием оксиметилперекиси), но вместе с тем энергично (с разогревом) взаимодействует с тетраацетатом свинца. Перекись декалина устойчива в условиях хранения при обычной температуре — образец, простоявший в лаборатории в течение 2 лет, почти не изменил своих констант (в том числе содержания активного кислорода).

Исследование строения и свойств перекиси декалина показывает принадлежность ее к классу гидроперекисей с перекисной группой, присоединенной к третичному углероду в молекуле декалина (γ-положение) (I)[1].

[1] Перекись декалина получена несколько позже нас и при термическом окислении декалина при 110—120° (без облучения ультрафиолетовым светом) С. Крейном и А. Михельсон в нашей лаборатории [15] и Р. Григе в Германии [171]. Это обстоятельство показывает, что действие ультрафиолетового света не меняет направления начальной стадии окисления декалина по сравнению с процессом, идущим под влиянием только тепловой активации.

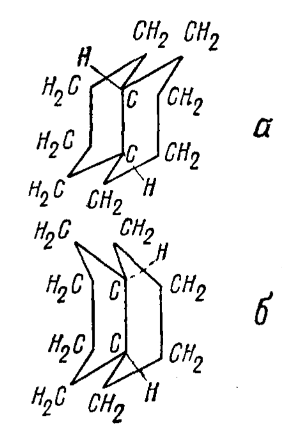
OO—H OH —O CrO$_2$ —O CH—OO—H

I II III IV

Доказательством такой структуры служат:

1. Образование в качестве продукта восстановления перекиси 9-оксидекалина с т-рой плавл. 54,7° (*транс*-форма) (II), идентифицированного в виде характерного только для третичного *транс*-декалола кристаллического хромовокислого эфира (III) (α- и β-декалолы как вторичные алкоголи не дают с CrO_3 продуктов присоединения, а окисляются им в соответствующие кетоны: *цис*-γ-декалол образует с CrO_3 жидкий эфир).

2. Способность перекиси давать соли с гидроокисями щелочных металлов и положительная реакция с тетраацетатом свинца.



Фиг. 1. Конфигурация *цис*- и *транс*-декалинов.

Соединение, имеющее приведенную выше структуру (I), может существовать, как и исходный декалин (фиг. 1), в двух стереоизомерных формах. Перекись с описанными свойствами получена нами при фотоокислении как очищенной от посторонних примесей смеси обоих изомеров декалина, так и чистого *транс*-декалина[1] (т-ра кип. 95—95,5° при 50 *мм* рт. ст., $d_4^{20}=0,869$, $n_D^{20} = 1,4697$).

Последнее обстоятельство и тот факт, что восстановление перекиси, притом различными методами, дало во всех случаях только *транс*-γ-декалол с почти теоретическим выходом, приводит к выводу, что полученная гидроперекись декалина является *транс*-изомером.

Заслуживает внимания отмеченная выше относительно высокая термическая устойчивость, а также химическая инертность гидроперекиси декалина, отличающие ее от известных гидроперекисей с иным строением углеводородного радикала. Эта инертность, проявляющаяся, помимо прочего, в отсутствии способности быстро и количественно давать щелочную соль, препятствует выделению перекиси декалина из окисленного углеводорода экстракцией водным раствором едкого натра, что удается в случае перекиси тетралина

[1] Идентичность полученных в обоих случаях препаратов перекиси подтверждена, помимо совпадения физико-химических констант, отсутствием депрессии температуры плавления смешанной пробы и тождеством оптических постоянных (показатели преломления, угол оптических осей).

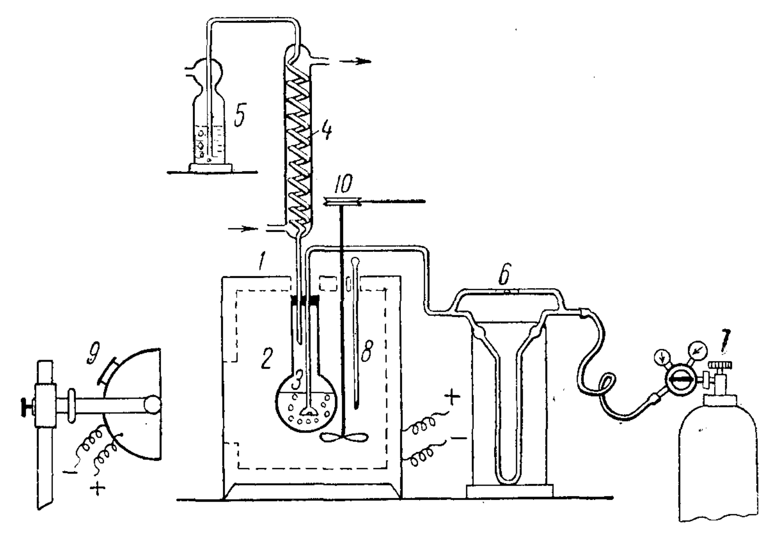
(IV) [160]. Свойства эти определяются структурой вновь полученной перекиси, в частности:

1) отсутствием в молекуле ее ароматических ядер и активных двойных связей, близость которых к гидроперекисной группе сообщает, повидимому, последней повышенную реакционную способность;

2) обусловленной стерическими причинами бо́льшей устойчивостью *транс*-декалина и его производных по сравнению с соответствующими *цис*-соединениями.

Получение перекиси декалина

Исходный технический декалин после многократной фракционировки, удалявшей бо́льшую часть примесей, очищался обработкой 3—4 объемами 95% серной кислоты (в несколько приемов до прекращения потемнения кислотного слоя), 10% прокаленного при 150° силикагеля, промывался 5% раствором NaOH, водой, сушился $CaCl_2$ и перегонялся над металлическим натрием. Очищенный таким образом продукт представлял собой смесь *цис*- ($n_D^{20} = 1,4806$ [172]) и *транс*- ($n_D^{20} = 1,4695$ [172]) декалинов с преобладанием последнего; так, например, один из характерных образцов кипел при 184—187° (741 *мм* рт. ст.) и имел $n_D^{20} = 1,4708$ и $d_4^{20} = 0,873$.



Фиг. 2. Схема расположения установки для фотоокисления углеводородов.

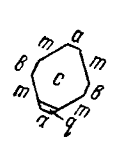
1 — воздушный термостат, обогреваемый электрическим током; *2* — кварцевый реакционный сосуд; *3* — кварцевая трубка, подводящая кислород; *4* — обратный холодильник; *5* — склянка Дрекселя с водой; *6* — реометр; *7* — баллон с кислородом; *8* — термометр; *9* — кварцевая ртутная лампа; *10* — мешалка.

Очищенный декалин (200 *г*) окислялся в кварцевой колбе с обратным холодильником барботированием кислородом при освещении ультрафиолетовым светом ртутной лампы (область больших длин

волн) в течение 200 час. (перерывы во всяком случае в пределах суток не влияют на ход процесса) при 70°. Для этого колба с декалином ставилась в воздушный термостат, обогреваемый электрическим током и снабженный пропеллерной мешалкой, выравнивающей температуру воздуха внутри термостата, и через углеводород пропускался ток кислорода из баллона со скоростью 5 *мл* в минуту. В дверце термостата было сделано большое отверстие, через которое проходил свет установленной против него ртутной лампы. Расстояние между горелкой лампы и колбой с окисляемым углеводородом сохранялось 20 *см* при пользовании горелкой АРК-2 и 40 *см* для горелки ПРК-2.

Схема расположения всей установки для фотоокисления декалина изображена на фиг. 2.

После отгонки от продукта реакции непрореагировавшего декалина (в кварцевой аппаратуре при 1—2 *мм* рт. ст., на водяной бане, в токе сухого азота) оставалась прозрачная, чуть желтоватая жидкость, из которой при стоянии, быстрее при охлаждении, выпадают кристаллы перекиси[1]. После отсасывания белой кристаллической массы на шоттовском фильтре и трехкратной перекристаллизации из петролейного эфира перекись декалина получается в виде длинных игольчатых кристаллов, относящихся к моноклинной сингонии, призматическому виду симметрии (фиг. 3), обладающих следующими кристаллографическими характеристиками (табл. 9)[2].



Фиг. 3. Модель кристалла перекиси декалина.

Оптические свойства кристаллов перекиси декалина: показатели преломления, измеренные иммерсионным

Таблица 9

Кристаллографические характеристики перекиси декалина

№	Символ	Обозначение	Измеренные φ	Измеренные ρ	Число наблюдений
1	100	*a*	90°00′	90°00′	8
2	010	*b*	0°00′	90°00′	8
3	001	*c*	90°00′	43°	8
4	110	*m*	37°	90°00′	8
5	101	*q*	90°00′	72	2

$a:b:c = 1{,}8:1:2{,}85$; $\beta = 138°$.

[1] Если кристаллизация не происходит, то перекись может быть выделена путем разгонки жидкого остатка в вакууме (1—1,5 *мм* рт. ст.) из кварцевой колбы Кляйзена. Этот же способ пригоден для извлечения перекиси из соединенных фильтратов, полученных при ее очистке.

[2] Кристаллографический и оптический анализ перекиси декалина выполнен в ИОНХ АН СССР научным сотрудником Э. И. Буровой под руководством проф. Г. Б. Бокий, которым выражаем благодарность.

методом: $N_g = 1{,}570$; $N_m \approx N_p = 1{,}550$ (*a*); угол оптических осей $2v = +12°$; угол погасания 20°.

Т-ра плавл. чистой перекиси декалина 96,5°, т-ра кип. 103° С при 1,2 *мм* рт. ст.; $d_4 = 1{,}15$ (тв.).

Выход перекиси — 1 — 1,5% от взятого на окисление декалина.

Результаты элементарного анализа и определения молекулярного веса (криоскопия):

I. 0,2410 *г* вещества; 0,6268 *г* CO_2; 0,2314 *г* H_2O;
II. 0,2206 *г* » 0,5709 *г* CO_2; 0,2114 *г* H_2O.
Найдено, %: C 70,93; 70,58; H 10,74; 10,72.
$C_{10}H_{18}O_2$. Вычислено, %: C 70,59, H 10,59.
0,0896 *г* вещества; 17,44 *г* бензола, $\Delta t = 0{,}160°$.
Найдено: *M* (мол. вес) = 163,7.
$C_{10}H_{18}O_2$. Вычислено: *M* = 170,0.

Содержание активного кислорода, определенное станнометрическим методом, отвечает расходу 19,55 *мл* 0,1 *N* раствора $FeCl_3$ на миллимоль перекиси; для $C_{10}H_{17}$—OO—H вычислено 20,00 *мл* 0,1 *N* раствора $FeCl_3$ на миллимоль.

Перекись дает качественные реакции на активный кислород (выделение иода из раствора HJ, окрашивание раствора тиоцианата) и после обработки ее формальдегидом в бенольном растворе и испарения растворителя осветляет щелочной раствор метиленовой сини. С тетраацетатом свинца — бурная реакция с разогреванием и выделением газа.

Восстановление перекиси декалина

1. Иодистым водородом. 4 *г* перекиси растворялись в 30 *мл* ледяной уксусной кислоты; к раствору, разбавленному водой до появления неисчезающей мути, добавлялись 15 *г* KJ. После двух суток стояния (при периодическом встряхивании) выделившийся иод удалялся 1*N* раствором тиосульфата, раствор нейтрализовался содой и перегонялся с водяным паром. Кристаллы декалола, плавающие на поверхности водного дестиллата, отделялись, сушились между листами фильтровальной бумаги, затем в эксикаторе над серной кислотой (выход 3 *г*). После перекристаллизации из петролейного эфира декалол имел т-ру плавл. 54,0°, а последующей возгонки 54,7° (не менялась после повторной сублимации) и представлял собой чрезвычайно тонкие, легко возгоняющиеся листочки с сильным мятным запахом (не дает реакции на перекисный кислород).

0,1912 *г* вещества; 0,5456 *г* CO_2; 0,2140 *г* H_2O
Найдено, %: C 77,82; H 12,52
$C_{10}H_{18}O$. Вычислено %: C 77,85; H 11,77.
0,0908 *г* вещества; 17,65 *г* бензола; $\Delta t = 0{,}172°$.
Найдено: *M* = 152,0
$C_{10}H_{18}O$. Вычислено: *M* = 154,0.

2. Цинковой пылью. К 0,47 *г* перекиси, растворенной в 8 *мл* ледяной уксусной кислоты, постепенно добавлялось 8 *мл* воды (начинающееся помутнение исчезает при нагревании). Смесь после прибавления 0,6 *г* цинковой пыли кипятилась 1 час с обратным холодильником, затем перегонялась с водяным паром. Из дестиллата после нейтрализации выделялось способом, описанным выше, кри-

сталлическое вещество со свойствами, аналогичными продукту восстановления перекиси иодистым водородом. Т-ра плавл. после возгонки 54,5°. Проба смешения с *транс*-9-декалолом (т-ра плавл. 54,7°), полученным в результате восстановления перекиси HJ, плавилась при 54,7°.

Третичный декагидронафтол (декалол-9) стал известен значительно позднее α- и β-декалолов. *цис*-Изомер его (т-ра плавл. 65°) впервые получен С. Наметкиным и О. Мадаевой-Сычевой [173] в результате нитрования декалина (восстановления полученного нитросоединения и обработки образовавшегося амина азотистой кислотой). *транс*-Декалол-9 описан Гюккелем и Бломом [174], выделившими его из смеси обоих изомеров; они дают для него т-ру плавл. 54°. Наиболее тщательно очищенные образцы *транс*-декалола-9, полученного нами восстановлением *транс*-гидроперекиси декагидронафтила, плавились при 54,7°, что объясняется, повидимому, большей однородностью наших препаратов, не содержащих по условиям получения примеси *цис*-изомера, отделение которого вследствие почти одинаковой летучести и растворимости обоих стереоизомеров представляет значительные трудности.

Хромовокислый эфир *транс*-декалола-9

Раствор 1 *г* декалола (полученного в результате восстановления перекиси декалина HJ) в петролейном эфире встряхивался 4 часа с раствором 1 *г* трехокиси хрома в 3 *мл* воды.

Темнооранжевый верхний слой отделялся, промывался раствором соды, водой, высушивался прокаленным сульфатом натрия и перегонялся под уменьшенным давлением. По мере испарения петролейного эфира выпадали игольчатые оранжевые кристаллы, которые, после удаления следов растворителя в вакууме, плавились при 86,8° с разложением [описанный Гюккелем и Бломом хромовокислый эфир *транс*-9-декалола, повидимому, не свободный (в связи с условиями его получения) от следов жидкого эфира изомерного *цис*-9-декалола, плавится при 78—85° с разложением].

Хромовокислый эфир переводился обратно в исходный декалол: 0,6 *г* эфира, растворенных в смеси 8 *мл* ледяной уксусной кислоты и 12 *мл* воды, кипятились 0,5 часа с 0,5 *г* цинковой пыли; продукт реакции перегонялся с водяным паром; выпавшие после нейтрализации дестиллата содой кристаллы промывались водой, сушились в эксикаторе и подвергались сублимации. Полученное вещество, имеющее характерную для *транс*-9-декалола форму тонких листочков с резким запахом мяты, плавилось при 54,5°. Проба смешения с образцом исходного *транс*-9-декалола с т-рой плавл. 54,0° плавилась при 54,4°.

ПЕРЕКИСЬ, ОБРАЗУЮЩАЯСЯ ПРИ ФОТООКИСЛЕНИИ МЕТИЛЦИКЛОГЕКСАНА [224]

Как было показано выше, декагидронафталин, в обычных условиях с трудом вступающий в реакцию с молкулярным кислородом, относительно легко реагирует с ним в жидкой фазе под действием

ультрафиолетового света с образованием гидроперекиси:

[структурная формула: декагидронафтил–OO–H]

являющейся первоначальным продуктом реакции, могущим быть выделенным в чистом виде.

Для исследования поведения в этих условиях других представителей ряда цикланов, в частности содержащих алифатические боковые цепи, и изучения образующихся при этом перекисных соединений нами было предпринято окисление метилциклогексана в жидкой фазе при облучении ультрафиолетовым светом.

Как показали первоначальные опыты, действие ультрафиолетового света значительно ускоряет образование перекиси при окислении метилциклогексана. Одновременно выяснилось также, что окислительный процесс обладает периодом индукции (более длительным при проведении его в темноте), который может быть сокращен добавлением к окисляемому углеводороду небольшого количества органической перекиси.

В связи с этим в опытах, имевших целью накопление и выделение перекиси, к исходному углеводороду для ускорения окисления добавлялся уже окисленный метилциклогексан либо небольшое количество чистой перекиси метилциклогексана. Добавка перекиси вместе с действием ультрафиолетового света обеспечивают уже достаточно быстрое образование при окислении метилциклогексана первоначально возникающей перекиси.

Перекись метилциклогексана, согласно данным элементарного анализа и определения молекулярного веса, обладает формулой $C_7H_{14}O_2$ и представляет собой бесцветную вязкую жидкость со своеобразным резким запахом. Она хорошо растворяется в органических растворителях: в этиловом эфире, ацетоне, метиловом и этиловом спиртах, бензоле, петролейном эфире, хлороформе и четыреххлористом углероде и не растворима в воде. Не взрывает от удара и в пламени горелки.

Т-ра кип. перекиси метилциклогексана 53° (0,1 *мм* рт. ст.), $d_4^{20} = 0{,}9961$, $n_D^{20} = 1{,}4642$. Она дает интенсивные реакции на перекисный кислород (выделение иода из раствора HJ, окрашивание раствора тиоцианата), энергично взаимодействует с тетраацетатом свинца и после обработки формальдегидом в бензольном растворе и испарения растворителя осветляет щелочной раствор метиленовой сини.

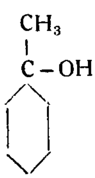
Перекись метилциклогексана отличается устойчивостью. Подобно перекиси декалина она не восстанавливается полностью раствором сульфита натрия и лишь медленно и не количественно реагирует с раствором едкого натра, образуя натриевую соль.

Исследование свойств и превращений перекиси метилциклогексана приводит к выводу, что она обладает структурой:

$$CH_3 - \underset{\text{(цикл)}}{C} - OO - H$$

т. е. представляет собой гидроперекись с ОО — Н группой, присоединенной к третичному углероду в молекуле метилциклогексана (1-метилциклогексангидропероксид-1).

Главным доказательством такого строения служит образование при восстановлении перекиси метилциклогексана — спирта 1-метилциклогексанола-1:



Получение перекиси метилциклогексана

Исходный метилциклогексан готовился гидрированием толуола. Реакционный продукт очищался серной кислотой и после нейтрализации, промывки и сушки подвергался разгонке на колонке Гемпеля. При этом отбиралась основная фракция, кипевшая в пределах 100—101°. $d_4^{20} = 0{,}7697$, $n_D^{20} = 1{,}4232$ (по Н. Зелинскому [175] т-ра кип. метилциклогексана 101,1°, $d^{20}_4 = 0{,}7693$, $n_D^{18} = 1{,}4243$).

Предварительно было предпринято специальное исследование для выяснения условий окисления метилциклогексана, благоприятствующих ускорению образования первоначально возникающей перекиси.

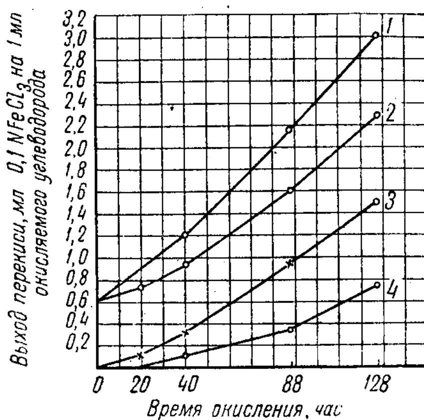
С этой целью были поставлены параллельные опыты окисления метилциклогексана в чистом виде и с добавкой 1% сырой перекиси метилциклогексана (содержащей 65% чистой гидроперекиси) при 80° в течение 128 час. в темноте и при освещении ультрафиолетовым светом. Окисление осуществлялось путем барботирования углеводорода кислородом со скоростью 1 *мл/мин* в удлиненных кварцевых сосудах (загрузка 20 *г*) с пришлифованными к ним стеклянными обратными холодильниками (фиг. 4). Для проведения окисления в темноте эти сосуды погружались в затемненную водяную баню. В опытах, сопровождавшихся облучением, они помещались в воздушный термостат, оборудованный ртутной лампой, описанный в предыдущем разделе настоящей главы, посвященном окислению декалина. Через определенные промежутки времени (вначале через 20 час., затем реже) реакционные сосуды вынимались, охлаждались и взвешивались, после чего в них добавлялось небольшое количество метилциклогексана взамен потерянного вследствие испарения (обычно не превышало 2% от загрузки). Затем отбиралась проба (1 *мл*) раствора, в которой определялся активный кислород станнометрическим методом.

Кислород

Фиг. 4. Сосуд для окисления.

По окончании опыта непрореагировавший метилциклогексан отгонялся на водяной бане под уменьшенным давлением, остатки выдерживались в кварцевых пробирках в течение 1,5 час. при 20° и 2 *мм* рт. ст. для удаления следов углеводорода. Затем в них определялись активный кислород и кислотное число.

Полученные результаты, характеризующие зависимость скорости образования перекиси метилциклогексана от действия ультрафиолетового света и присутствия добавленной предварительно к исходному углеводороду перекиси, приведены в табл. 10 и на фиг. 5.



Фиг. 5. Влияние ультрафиолетового света на образование перекиси при автоокислении метилциклогексана (т-ра 80°).

1 — с добавкой перекиси при облучении; *2* — с добавкой перекиси в темноте; *3* — без добавки при облучении; *4* — без добавок в темноте.

Таблица 10

Влияние ультрафиолетового света на образование перекиси метилциклогексана

№ опытов	Условия освещения	Количество предварительно добавленной перекиси, вес. %	Содержание активного кислорода, *мл* 0,1 *N* $FeCl_3$ на 1 *мл* реакционной смеси				
			в исходной смеси	после 20 ч. окисления	после 40 ч. окисления	после 88 ч. окисления	после 128 ч. окисления
1	В темноте	0	0,0	0,0	0,1	0,35	0,75
2	При освещении ультрафиолетовым светом . .	0	0,00	0,1	0,3	0,95	1,5
3	В темноте	1	0,60	0,65	0,90	1,60	2,30
4	При освещении ультрафиолетовым светом . .	1	0,60	1,00	1,20	2,15	3,00

В табл. 11 даны свойства остатков, полученных в результате отгонки непрореагировавшего метилциклогексана от продуктов окисления всех четырех опытов.

Таблица 11

Свойства остатков

№ опытов	Условия освещения	Количество предварительно добавленной перекиси, %	Свойства остатков после отгонки непрореагировавшего метилциклогексана от продуктов окисления			
			выход, *г*	содержание активного кислорода, *мл* 0,1 N $FeCl_3$ на 0,13 *г*	кислотное число, *мг* КОН на 1 *г*	общее количество, *г* образовавшейся перекиси (за вычетом добавленной предварительно в оп. 3—4)
1	В темноте	0	0,04	16,4	—	0,03
2	При освещении ультрафиолетовым светом . .	0	0,25	12,3	—	0,15
3	В темноте	1	0,48	14,2	2,1	0,22
4	При освещении ультрафиолетовым светом . .	1	0,62	13,6	2,0	0,30

Данные табл. 10 и фиг. 5 показывают, что действие ультрафиолетового света ускоряет образование перекиси при окислении метилциклогексана в жидкой фазе, ликвидируя практически индукционный период, который имеет место при проведении реакции в темноте.

Вместе с тем облучение ультрафиолетовым светом вызывает некоторое, хотя и незначительное, разложение возникающей перекиси с образованием веществ, кипящих выше исходного метилциклогексана. Это следует из того, что выход тяжелых продуктов окисления (остатков) в опытах, проведенных при облучении, больше, содержание же активного кислорода в них меньше, чем у аналогичных продуктов опытов, проведенных в темноте (см. табл. 11).

Из приведенных данных следует также, что добавка к исходному метилциклогексану небольшого количества перекиси этого углеводорода значительно увеличивает скорость образования ее при окислении как в темноте, так и при освещении ультрафиолетовым светом (подобным же образом действует и перекись декалина).

Учитывая эти обстоятельства, дальнейшие (более крупного масштаба) опыты окисления метилциклогексана, предпринятые с целью получения и накопления перекиси, проводились следующим образом: 150—180 *г* метилциклогексана с добавкой 10—15% уже окисленного углеводорода или 0,3—0,5% чистой перекиси метилциклогексана загружались в кварцевую круглодонную колбу с длинным горлом. Колба помещалась в воздушный термостат, описанный ранее (фиг. 2 на стр. 93), где углеводород барботировался сухим кислородом со скоростью 5 *мл/мин* при 80° и облучении светом ртутной лампы. Окисление велось с перерывами, не превышающими, правда, 48 час. Специально поставленными опытами было установлено, что (как и в случае окисления декалина) перерывы не влияют на ход накопления перекиси при окислении метилциклогексана.

После 200—250 час. окисления в этих условиях бесцветный и однофазный реакционный продукт содержал количество активного кислорода, отвечающее расходу от 3 до 5 *мл* 0,1 *N* раствора $FeCl_3$ на 1 *мл* при станнометрическом анализе, что соответствовало содержанию в нем, примерно, от 2,5 до 4,2% перекиси метилциклогексана.

Последняя выделялась путем отгонки непрореагировавшего углеводорода при уменьшенном давлении на водяной бане при 25° и последующей разгонки полученного прозрачного, чуть желтоватого вязкого остатка в глубоком вакууме. Поскольку, как было установлено предварительными опытами, этот остаток содержал иногда довольно значительное количество высокомолекулярной органической кислоты (кислотное число его в некоторых опытах достигало 40 *мг* КОН), окисленный углеводород (еще до разгонки его на водяной бане) дважды обрабатывался для удаления ее в делительной воронке третью объема дистиллированной воды и затем сушился прокаленным сульфатом (кислотное число остатка снижалось при этом почти до нуля; это сопровождалось, однако, некоторой потерей перекиси).

Остаток после испарения непрореагировавшего метилциклогексана разгонялся в токе чистого сухого азота при давлении 0,05—0,1 *мм* рт. столба из кварцевой колбы Кляйзена (емкостью 30 *мл*) с низко припаянной широкой (внутренний диаметр 9 *мм*) отводной трубкой[1] с кварцевым оплавленным капилляром.

Так как этот остаток содержал, кроме перекиси метилциклогексана, еще перегоняющееся при более низкой температуре нейтральное вещество неперекисного характера[2], а также неизбежно остающееся в нем некоторое количество упомянутой ранее выше кипящей высокомолекулярной кислоты (ближе не исследовалась), при перегонке его отбиралась кипевшая при постоянной температуре средняя фракция (в количестве около 70%), представлявшая собой почти чистую перекись метилциклогексана. Для получения перекиси, полностью свободной от примесей, эта средняя фракция вновь перегонялась в высоком вакууме из небольшой (15 *мл*) кварцевой колбочки Кляйзена (с широкой отводной трубкой) при тех же условиях.

Полученная таким путем перекись метилциклогексана кипит при 53° (0,1 *мм* рт. ст.) и представляет собой бесцветную жидкость

[1] Соблюдение этих условий важно для получения истинного значения температуры кипения перегоняемого вещества, отвечающего измеряемому при перегонке давлению. Высокоприпаянные и обычно применяемые узкие (диам. 4—5 *мм*) отводные трубки перегонных колб, создавая сопротивление движению паров, обусловливают при работе с давлением 2 *мм* рт. ст. и ниже [176] значительную разницу между измеряемым при перегонке давлением в приемнике и давлением в перегонной колбе, при котором кипит перегоняемая жидкость.

[2] Судя по коэфициенту рефракции представляет собой спирт 1-метилциклогексанол-1, являющийся, повидимому, продуктом частичного разложения перекиси.

с $d_4^{20} = 0{,}9961$ (определен в кварцевом пикнометре) и $n_D^{20} = 1{,}4642$.

Согласно данным элементарного анализа[1] и определению молекулярного веса (криоскопическим методом в бензоле) перекись метилциклогексана обладает формулой $C_7H_{14}O_2$.

0,2038 *г* вещества: 0,4865 *г* CO_2; 0,2016 *г* H_2O

Найдено, %: C 64,46; H 11,10.

$C_7H_{14}O_2$. Вычислено, %: C 64,62; H 10,77

0,1214 *г* вещества; 22,045 *г* бензола; $\Delta t = 0{,}222°$

Найдено: $M = 126{,}6$

$C_7H_{14}O_2$. Вычислено: $M = 130{,}0$

Содержание активного кислорода, определенное станнометрическим методом, отвечает расходу 18,6 *мл* 0,1 *N* раствора $FeCl_3$ на *миллимоль перекиси*. Для C_7H_{13}—OO—H вычислено 20,0 *мл* 0,1 *N* $FeCl_3$ на миллимоль.

Найденная молекулярная рефракция перекиси метилциклогексана $MR_D = 36{,}038$; вычисленная $MR_D = 36{,}041$.

Для расчета молекулярной рефракции использован метод для перекисных соединений [177]. Пользуясь точно известными значениями MR_D перекиси водорода (5,90) и воды (3,71), получена атомная рефракция перекисного кислорода (0*), равная 5,90—3,71=2,19; эта величина прибавляется к вычисленной обычным путем[2] молекулярной рефракции нормального кислородного аналога данного перекисного соединения (алкоголя для алкильной гидроперекиси и эфира для диалкильной перекиси).

Перекись метилциклогексана, подобно перекиси декалина, лишь медленно и неколичественно реагирует с водным раствором NaOH, образуя натриевую соль, из водного раствора которой перекись может быть получена обратно осторожным разложением на холоду разбавленной соляной кислотой с последующей экстракцией эфиром и отгонкой растворителя.

Перекись метилциклогексана несколько менее стабильна, чем перекись декалина; при стоянии пробы перекиси в течение месяца в кварцевой пробирке при комнатной температуре содержание активного кислорода в ней понизилось на 2%; в результате длительного хранения при температуре —20° изменений констант перекиси не наблюдалось.

Восстановление перекиси метилциклогексана

К раствору 1,8 *г* перекиси в 35 *мл* ледяной уксусной кислоты добавлялись 60 *мл* воды и 4,5 *г* цинковой пыли и смесь нагревалась 0,5 часа с обратным холодильником. Затем непрореагировавший цинк удалялся и жидкость перегонялась с водяным паром. Дестиллат осторожно нейтрализовался содой и экстрагировался эфиром. Эфирный раствор сушился прокаленным сульфатом. После отгонки

[1] Элементарный состав определялся обычно применяемым для органических веществ методом сожжения; навеска перекиси сжигалась в кварцевой лодочке сперва в токе воздуха, затем кислорода.

[2] По данным [178] для атомных рефракций.

растворителя на водяной бане и удаления следов его откачкой в вакууме при комнатной температуре остается светлое масло (1 *г*) с приятным камфарным запахом, которое при охлаждении до —20° закристаллизовывается. Кристаллы освобождались от жидкости отсасыванием на охлажденном шоттовском фильтре, после чего они имели т-ру плавл. 24,0°.

Проба, смешанная с синтезированным по Н. Зелинскому [179] 1-метилциклогексанолом-1 (т-ра плавл. 25,5°), плавилась при 24,5°.

ПЕРЕКИСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, ОБРАЗУЮЩИЕСЯ ПРИ ФОТООКИСЛЕНИИ 2,7-ДИМЕТИЛОКТАНА [223]

Перекисные производные углеводородов парафинового ряда, первоначально образующиеся при действии на них молекулярного кислорода, до сего времени не были получены. Это объясняется тем, что насыщенные углеводороды вообще с трудом реагируют с кислородом в жидкой фазе при низких температурах, т. е. при условиях, допускающих возможность изолирования первоначально образующихся перекисей.

Как было показано нами на примере цикланов (декалина, метилциклогексана), действие ультрафиолетового света позволяет преодолеть эту инертность (в жидкой фазе) углеводородов предельного характера по отношению к кислороду.

В связи с этим были основания ожидать, что применение этого метода к насыщенным углеводородам с открытой цепью углеродных атомов также может заставить их окисляться при сравнительно мягких температурных условиях.

Предпринятая нами проверка этого предположения на примере *н*-гептана и 2,7-диметилоктана подтвердила в последнем случае его справедливость. При барботировании кислородом и облучении ультрафиолетовым светом 2,7-диметилоктан окисляется уже при 70°, образуя в начальной стадии процесса перекись $C_{10}H_{22}O_2$. При этом возникает также некоторое количество двухатомной перекиси $C_{10}H_{22}O_4$. Выход последней увеличивается с повышением температуры реакции.

Окисление 2,7-диметилоктана в описанных условиях происходит довольно медленно, но может быть ускорено добавлением к нему небольшого количества перекиси или уже окисленного углеводорода.

Выделение образовавшихся перекисей в чистом виде осложняется тем, что они успевают (в условиях длительного опыта окисления) частично подвергнуться разложению, продукты которого (кислого и нейтрального характера) остаются в окисленном углеводороде. Осуществленное нами выделение перекисей из этой смеси и разделение их требует сложных операций, включающих вымораживание, обработку растворителями, химическую очистку и разгонку в глубоком вакууме.

Образующаяся при автоокислении 2,7-диметилоктана в качестве главного продукта перекись $C_{10}H_{22}O_2$ (эта формула хорошо подтверждается данными элементарного анализа и определения моле-

кулярного веса) является гидроперекисью, обладающей строением:

```
          CH3                          CH3
          |                            |
   CH3—CH—CH2—CH2—CH2—CH2—C—CH3
                                       |
                                       O
                                       |
                                       O
                                       |
                                       H
```

что было доказано:

1) образованием при каталитическом разложении ее (с помощью раствора $FeSO_4$) ацетона согласно схеме

```
          CH3                          CH3
          |                            |
   CH3—CH—CH2—CH2—CH2—CH2— C—CH3
                                       |
                                       O
                                   ..........
                                       O
                                       |
                                       H
```

характерной для распада третичных алкильных гидроперекисей (стр. 83);

2) способностью давать соли щелочных металлов, из которых в результате разложения разбавленной серной кислотой может быть обратно получена исходная гидроперекись;

3) положительной реакцией с тетраацетатом свинца, что также является доказательством присутствия гидроперекисной группы.

Гидроперекись $C_{10}H_{21}$—OO—H представляет собой бесцветную вязкую жидкость с резким и чрезвычайно стойким, но приятным запахом, дающую интенсивные реакции на перекисный кислород. $d_4^{20} = 0,8853$, $n_D^{20} = 1,4360$, т-ра кип. 49,5° при 0,007 *мм* рт. ст.

Двухатомная перекись $C_{10}H_{22}O_4$ — необычайно вязкая бесцветная прозрачная жидкость, не кристаллизующаяся при охлаждении до —20° и не перегоняющаяся без разложения (при 0,002 *мм* рт. ст.). $d_4^{20} = 1,010$; $n_D^{20} = 1,4581$. Присутствие в ней двух перекисных групп подтверждается станнометрическим анализом; чрезвычайно бурная реакция с $Pb(O \cdot CO \cdot CH_3)_4$ (вспышка с выделением белого дыма) указывает на то, что они являются гидроперекисными группами.

Последние расположены у шестого и седьмого углеродных атомов молекулы 2,7-диметилоктана:

```
          CH3                          CH3
          |                            |
   CH3—CH—CH2—CH2—CH2—CH —C—CH3
                                 |     |
                                 O     O
                                 O     O
                                 |     |
                                 H     H
```

Это положение гидроперекисных групп подтверждается образованием при распаде перекиси под действием сернокислой соли

Таблица 12

Свойства перекисных соединений 2,7-диметилоктана

Строение		Элементарный состав, % C	H	O	Мол. вес, определенный криоскопическим методом в бензоле	Содержание активного кислорода в 1 миллимоле перекиси, выраженное в *мл* 0,1 N раствора: $FeCl_3$	$Na_2S_2O_3$	Т-ра кипения, °C	d_4^{20}	n_D^{20}	MR_D
Одноатомная гидроперекись $CH_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2$—O—O—H	Найдено	69,47	12,57	По разности 17,96	173,2	18,4	—	49,5° при 0,007 *мм* рт. ст	0,8853	1,4360	51,47
	Вычислено	68,90	12,72	18,38	174,3	20,0	—	—	—	—	52,09[1]
Двухатомная гидроперекись $CH_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OOH) \cdot C(CH_3)_2$—O—O—H	Найдено	58,75	10,30	По разности 30,55	204,2	35,0	40,0	Не перегоняется без разложения	1,010	1,4581	55,74
	Вычислено	58,22	10,75	31,03	206,3	40,0	40,0	—	—	—	55,81[1]

[1] Вычислено по методу, изложенному на стр. 102.

закиси железа ацетона и δ-метилкапроновой кислоты согласно уравнению:

$$CH_3-\underset{}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}H(CH_2)_3-\underset{\underset{\underset{H}{|}}{\underset{O}{\underset{|}{O}}}}{\underset{|}{C}}H-\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{\underset{\underset{H}{|}}{\underset{O}{\underset{|}{O}}}}{\underset{|}{C}}}}-CH_3 \rightarrow CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}H(CH_2)_3-C\begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow OH \end{smallmatrix} + O=C\begin{smallmatrix} \nearrow CH_3 \\ \searrow CH_3 \end{smallmatrix} + H_2O$$

Установленный факт образования при автоокислении 2,7-диметилоктана двухатомной гидроперекиси представляет несомненный интерес. Таким образом подтверждается и на примере углеводородов наблюдавшееся нами в случае диизопропилового эфира присоединение нескольких молекул кислорода к окисляемому веществу, притом в самой ранней стадии окислительного процесса, при относительно умеренных температурах.

Свойства перекисных соединений 2,7-диметилоктана приведены в табл. 12.

Получение перекисей 2,7-диметилоктана

Исходный 2,7-диметилоктан синтезирован действием металлического натрия на бромистый изоамил. Последний готовился обычным путем из изоамилового спирта. Так как изоамиловый алкоголь брожения содержит обычно примесь оптически активного амилового спирта (2-метилбутанола-1), имевшийся в нашем распоряжении препарат предварительно многократно фракционировался на колонке Гемпеля. Полученный 2-метилбутанол-4 весь кипел при 131° и 755 *мм* рт. столба; имел $d_4^{15} = 0{,}815$ и $n_D^{20} = 1{,}4094$. Приготовленный из него бромид, также подвергнутый тщательной фракционной разгонке, имел т-ру кип. 119—120,5°, $d_4^{15} = 1{,}212$ и $n_D^{15} = 1{,}4439$.

Необходимое для реакции количество натрия (+8% избытка) делилось на три равные части. В круглодонную колбу из стекла пайрекс, снабженную обратным холодильником, защищенным хлоркальциевой трубкой, и содержащую все исходное количество бромистого изоамила, вносилась одна треть металлического натрия в виде мелко нарезанных кусочков. Колба нагревалась на масляной бане сначала до 60°, затем, когда реакция стала менее бурной, до 90—100°, пока натрий полностью не прореагировал (7—8 час.). Образовавшийся бромистый натрий отфильтровывался на воронке Бюхнера и тщательно отжимался. Фильтрат нагревался в той же колбе со второй порцией натрия при периодическом взбалтывании. Образовавшийся NaBr удалялся как и раньше. Новый фильтрат обрабатывался третьей порцией натрия. Продукт, полученный после удаления NaBr и непрореагировавшего натрия, разгонялся сначала грубо с трехшариковым дефлегматором, затем на колонке Гемпеля. Выход 2,7-диметилоктана, кипевшего в пределах 159,5—160,5° при 760 *мм* рт. столба, составил около 50% от теоретического; $d_4^{20} = 0{,}7244$, $n_D^{20} = 1{,}4094$[1] (не дает реакции Бельштейна на присутствие галоидных соединений).

Приготовленный таким путем 2,7-диметилоктан загружался (180 *г*) в кварцевую колбу, соединенную с обратным холодильником, и окислялся путем барботирования кислородом со скоростью 5 *мл/мин* при 70—75° (I серия опытов) и при 85—88° (II серия опытов) при облучении ультрафиолетовым светом в аппарате, описанном выше (см. фиг. 2), применявшемся для получения перекисей декалина и метилциклогексана (до содержания активного кислорода, отвечающего расходу 5—6 *мл* 0,1 *N* раствора $FeCl_3$ на 1 *мл* реакционной смеси при станнометрическом анализе). Так же как и в этих случаях было замечено, что перерывы в окислении (до двух суток) не влияют на ход процесса.

Окисление продолжалось 180—200 час. (в последующих опытах для ускорения процесса к исходному углеводороду добавлялось 5—10% уже окисленного 2,7-диметилоктана или 0,3—0,5% чистой одноатомной перекиси этого углеводорода). Затем колбу с продуктом реакции ставили на 4 часа в охладительную смесь при —20°. Выделившийся (в случае окисления при 85—88°) нижний чрезвычайно вязкий слой, содержащий часть образовавшейся двухатомной перекиси, отделялся от основной массы продукта, а последняя перегонялась в вакууме (при 1 *мм* рт. ст. температура обогревающей водяной бани не выше 50°). После отгонки таким путем непрореагировавшего углеводорода оставалась бесцветная вязкая жидкость, содержащая основное количество одноатомной перекиси, оставшуюся часть двухатомной перекиси и некоторое количество нейтральных и кислых (кислотное число остатка достигало 40 *мг* KOH на 1 *г*) продуктов их распада. Этот остаток растворялся в 2,5 объемах чистого бензола (не содержащего сернистых соединений) и для удаления присутствующих в нем кислот промывался многократно (до 20 раз) половинными объемами 5% раствора бикарбоната натрия, затем 50% водным раствором метилового спирта (12 раз половинными объемами), извлекавшего основную массу двухатомной перекиси и некоторое количество кислородсодержащих примесей неперекисного характера.

От обработанного таким путем бензольного раствора отгоняли растворитель под уменьшенным давлением. Остаток разгоняли в глубоком вакууме в токе сухого азота из маленькой колбы Кляйзена молибденового стекла с широкой отводной трубкой (температура обогревающей бани не выше 70°).

Фракция, перегоняющаяся при 49,5° С при 0,007 *мм* рт. ст., является чистой одноатомной перекисью 2,7-диметилоктана. Она собирается в приемнике в виде прозрачной бесцветной жидкости. $d_4^{20} = 0{,}8853$; $n_D^{20} = 1{,}4360$.

Результаты элементарного анализа и определения молекулярного веса (криоскопия):

0,2672 *г* вещества: 0,6806 *г* CO_2; 0,3000 *г* H_2O

Найдено, %: C 69,47; H 12,57

---

[1] По данным Б. Казанского и А. Платэ [180] константы 2,7-диметилоктана: т-ра кип. 160,2° при 760 *мм* рт. ст., $d_4^{20} = 0{,}7247$, $n_D^{20} = 1{,}4096$.

$C_{10}H_{22}O_2$. Вычислено, %: C 68,93; H 12,68

0,1060 *г* вещества, 22,01 *г* бензола, $\Delta t = 0{,}142°$

Найдено: $M = 173{,}2$

$C_{10}H_{22}O_2$. Вычислено: $M = 174{,}1$.

Содержание активного кислорода, определенное станнометрическим методом отвечает расходу 18,4 *мл* 0,1 *N* раствора $FeCl_3$ на миллимоль перекиси; для $C_{10}H_{22}O_2$ вычислено 20 *мл* 0,1 *N* раствора $FeCl_3$ на миллимоль.

Найденная $MR_D = 51{,}47$; вычисленная $MR_D = 52{,}09$.

Гидроперекись дает качественные реакции на активный кислород (выделение иода из раствора иодистого калия, окрашивание раствора тиоцианата) и на гидроперекисную группу (энергичная реакция с тетраацетатом свинца с разогреванием и выделением газа). Капля ее, внесенная на кончике стеклянной палочки в пламя горелки, сгорает спокойно, коптящим пламенем.

Одноатомная гидроперекись 2,7-диметилоктана довольно устойчива при комнатной температуре и допускает длительное хранение в этих условиях (в кварцевых сосудах, в темноте). Подобно описанным выше гидроперекисям нафтеновых углеводородов она не восстанавливается полностью раствором сульфита натрия и неколичественно реагирует с крепкими растворами щелочей (образуя щелочные соли). Она хорошо растворима в эфире, спирте, бензоле, четыреххлористом углероде, петролейном эфире и неогексане, в воде не растворяется.

Двухатомная перекись 2,7-диметилоктана выделена из нижнего слоя, образующегося при вымораживании окисленного углеводорода и из водно-спиртового экстракта, полученного в процессе очистки одноатомной перекиси описанным выше путем.

В наиболее чистом виде двухатомную перекись удалось изолировать из водно-спиртового экстракта. От последнего[1] отгонялся сначала в вакууме метиловый спирт и часть воды. Остаток растворялся в чистом бензоле и после высушивания раствора прокаленным сульфатом и отгонки растворителя под уменьшенным давлением подвергался в кварцевой колбочке продувке сухим азотом в вакууме (1 *мм* рт. ст.) при температуре не выше 50°.

Полученная двухатомная перекись представляла собой чрезвычайно вязкую бесцветную прозрачную жидкость. Удельный вес, определенный в кварцевом пикнометре, равен $d_4^{20} = 1{,}010$, $n_D^{20} = 1{,}4581$.

Результаты элементарного анализа и определения молекулярного веса (криоскопия):

0,3998 *г* вещества; 0,8612 *г* CO_2; 0,3678 *г* H_2O

Найдено, %: C 58,75; H 10,30

$C_{10}H_{22}O_4$. Вычислено, %: C 58,22; H 10,71

0,1624 *г* вещества: 22,08 *г* бензола, Δt — 0,174°; *M* 215,6

0,3764 » » 22,08 » » Δt — 0,380°; *M* 227,4

0,4528 » » 22,08 » » Δt — 0,444°; *M* 235,5

[1] Для этой цели были взяты первые четыре порции водно-спиртового экстракта, так как было замечено, что последующие порции его содержат все возрастающее количество примеси кислородсодержащих соединений неперекисного характера.

Отсюда молекулярный вес, найденный экстраполяцией [1], $M = 204{,}2$. Для $C_{10}H_{22}O_4$ $M = 206{,}1$.

Содержание активного кислорода, определенное станнометрическим методом, отвечает расходу 35,03 *мл* 0,1 *N* раствора $FeCl_3$ и при иодометрическом определении 40,0 *мл* 0,1 *N* раствора $Na_2S_2O_3$ на миллимоль перекиси. Для $C_{10}H_{22}O_4$ вычислено 40 *мл* 0,1 *N* раствора $FeCl_3$ или $Na_2S_2O_3$ на миллимоль.

Найденная $MR_D = 55{,}74$; вычисленная $MR_D = 55{,}81$.

Перекись дает качественные реакции на активный кислород (выделение иода из раствора иодистого калия, окрашивание раствора тиоцианата) и на гидроперекисные группы — чрезвычайно бурная реакция с $Pb(O—CO—CH_3)_4$. Капля перекиси в пламени горелки сгорает без вспышки, синим пламенем.

Двухатомная гидроперекись 2,7-диметилоктана значительно менее устойчива, чем одноатомная. Нагревание ее в чистом (концентрированном) состоянии выше 75—80° ведет к быстрому разложению (с образованием в числе прочих продуктов δ-метилкапроновой кислоты, обусловливающей высокое кислотное число окисленного 2,7-диметилоктана). Это обстоятельство не позволяет разделить обе перекиси путем разгонки непосредственно продукта окисления 2,7-диметилоктана даже в глубоком вакууме.

Двухатомная гидроперекись растворима в эфире и спирте, хуже в бензоле и четыреххлористом углероде, в неогексане и в воде не растворяется.

Разложение одноатомной перекиси 2,7-диметилоктана

1,3 *г* одноатомной гидроперекиси кипятили 4 часа с 30 *мл* 20% водного раствора $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ в колбочке с пришлифованным обратным холодильником (верхний конец которого соединен с ловушкой, содержащей 1 *мл* дестиллированной воды). От полученного продукта отгонялись 10 *мл* в пробирку с 2 *мл* дестиллированной воды (перегонка велась с трехшариковым дефлегматором с применением длинного алонжа, конец которого опущен в воду приемника).

К дестиллату, соединенному с содержимым ловушки, добавлялся 2% раствор *п*-нитрофенилгидразина в 50% уксусной кислоте. Выпавший обильный осадок гидразона после двух перекристаллизаций из спирта и одной из петролейного эфира имел т-ру плавл. 144°. Проба смешения с приготовленным *п*-нитрофенилгидразоном ацетона (т-ра плавл. 147,6°) плавилась при 145°.

Из остатка от разложения (в перегонной колбе) после насыщения поваренной солью извлечено эфиром небольшое количество частично осмоленной жидкости, не содержащей органических кислот (не титруется спиртовым раствором KOH).

[1] Двухатомная перекись 2,7-диметилоктана, подобно двухатомной перекиси изопропилового эфира (см. ниже стр. 125), обнаруживает увеличение молекулярного веса (при измерении его криоскопическим путем) в бензоле с повышением концентрации ее в растворе.

В связи с этим при определении молекулярного веса перекиси был применен метод экстраполяции кривой: кажущийся молекулярный вес — депрессия — к нулевой депрессии [200, 201, 181]; полученное таким путем значение молекулярного веса принималось за истинное.

Разложение двухатомной перекиси 2,7-диметилоктана

1 *г* двухатомной гидроперекиси кипятился в течение 6,5 час. в аппарате, применявшемся для разложения одноатомной гидроперекиси с 45 *мл* 25% водного раствора $FeSO_4 \cdot 7H_2O$.

Полученный в результате перегонки продукта реакции дестиллат, содержащий летучие продукты распада перекиси, испытывался с помощью *п*-нитрофенилгидразина на карбонильные соединения. Таким путем в нем было открыто присутствие ацетона (осадок с *п*-нитрофенилгидразином после двух перекристаллизаций из спирта и одной из петролейного эфира имел т-ру плавл. 143°; проба смешения с *п*-нитрофенилгидразином ацетона, плавящимся при 147,6°, не дала депрессии).

Из остатка от перегонки продукта разложения (после насыщения его поваренной солью) было извлечено эфиром небольшое количество маслообразной жидкости с запахом органической кислоты. Число нейтрализации (определенное после перевода кислоты в натриевую соль, промывки петролейным эфиром водного раствора мыла, разложения его разбавленной серной кислотой и извлечения кислоты эфиром), равное 434,0 *мг* KOH на 1 *г*, и т-ра плавл. амида 102° характеризуют ее как δ-метилкапроновую кислоту (число нейтрализации последней 430,8 *мг* KOH на 1 *г*, т-ра плавл. амида 103° [182]).

ПЕРЕКИСЬ, ОБРАЗУЮЩАЯСЯ ПРИ ФОТООКИСЛЕНИИ ВТОРИЧНОГО БУТИЛБЕНЗОЛА [226]

Вторичный бутилбензол

$$CH_3-CH(C_2H_5)-C_6H_5$$

весьма медленно реагирующий с молекулярным кислородом в жидкой фазе, сравнительно легко окисляется им под действием ультрафиолетового света в примененных нами описанных выше (стр. 93) условиях при 85°.

При этом в качестве первоначального продукта образуется перекись $C_{10}H_{14}O_2$, выделенная в чистом виде и подробно исследованная. Она представляет собой гидроперекись с OO—H группой, расположенной у третичного углерода бутильной группы

$$CH_3-C(C_2H_5)(C_6H_5)-OO-H$$

что было доказано с помощью качественных реакций (способность давать натриевую соль и вступать во взаимодействие с тетраацетатом свинца) и образованием при разложении перекиси под влиянием сернокислой соли закиси железа — ацетофенона по схеме:

$$CH_3-C(C_2H_5)(C_6H_5)-O \vdots O-H$$

характерной для распада третичных гидроперекисей.

Гидроперекись вторичного бутилбензола — бесцветная маслообразная жидкость с приятным запахом, кипит при 49° при 0,002 *мм* рт. ст. ($d_4^{20} = 1{,}0431$; $n_D^{20} = 1{,}5208$), растворяется в органических растворителях, в воде не растворима. Внесенная на кончике стеклянной палочки в пламя горелки она сгорает без вспышки, коптящим пламенем.

В отличие от описанных выше гидроперекисей алкановых и циклановых углеводородов гидроперекись вторичного бутилбензола при действии концентрированного водного раствора едкого натра, на холоду, легко и количественно образует натриевую соль, представляющую собой бесцветные кристаллы, быстро расплывающиеся на воздухе. В результате обработки водного раствора этой соли при охлаждении разбавленной минеральной кислотой получается обратно исходная гидроперекись.

Получение исходного вторичного бутилбензола

Вторичный бутилбензол готовился конденсацией бензола с нормальным (первичным) бромистым бутилом в присутствии безводного хлористого алюминия.

Примененные нами условия этого синтеза, обеспечивающие почти полное отсутствие дизамещенного бутилбензола в продуктах реакции, предотвращение дальнейшей изомеризации бутилового радикала и достижение большого выхода вторичного бутилбензола, заключались в следующем:

1) взятые соотношения исходных компонентов предусматривали большой избыток бензола (на 1 моль бромистого бутила было взято 9 молей бензола и 0,6 моля хлористого алюминия);

2) реакция проводилась медленно (в течение 48 час.) при низкой температуре (2,5—3,5° С);

3) хлористый алюминий добавлялся малыми порциями к энергично размешиваемому бензольному раствору бромистого бутила.

При соблюдении этих условий из 548 *г* очищенного перегонкой бромистого бутила ($n_D^{20} = 1{,}4400$) и 2740 *г* перегнанного бензола ($n_D^{20} = 1{,}5005$) получено 375 *г* вторичного бутилбензола (70% от теоретического).

Синтез осуществлялся следующим образом. Смесь *н*-бромистого бутила и бензола загружалась в 5-*л* круглодонную колбу из стекла пайрекс, установленную в ванне-термостате со льдом и снабженную быстроходной мешалкой, пропущенной через ртутный затвор, термометром и специальной герметически закрывающейся вороночкой для засыпки хлористого алюминия. Последний добавлялся отдельными порциями по 0,45 *г* через каждые 15 мин. при температуре в колбе 2,5—3,5° в течение 44 час. По прошествии этого времени температура реакционной смеси быстро поднималась до 22° и поддерживалась в течение 4 час. при непрекращающемся размешивании. После двухчасового отстоя выделившийся небольшой нижний смолистый слой отделялся, а верхний желтоватый углеводородный слой выливался в ледяную воду, обрабатывался дважды 10% раствором NaOH, затем промывался водой до нейтральной реакции, сушился над хлористым кальцием, фильтровался и разгонялся сначала грубо с 25-*см* елочным дефлегматором. Выделенная при этом после отгонки бензола фракция, кипящая в пределах 169—175°, вторично разгонялась на колонке Гемпеля. Основная масса жидкости кипела в пределах 172,5—173,5° (760 *мм* рт. ст.) и представляла собой вторичный бутилбензол ($d_4^{21} = 0{,}8613$; $n_D^{21} = 1{,}4895$).

Получение перекиси вторичного бутилбензола

200 *г* приготовленного описанным путем вторичного бутилбензола загружались в кварцевую колбу емкостью 400 *мл*, снабженную обратным холодильником, и окислялись при 85° барботированием кислородом со скоростью 5 *мл/мин* при облучении ультрафиолетовым светом в аппарате, подробно описанном выше (стр. 93, фиг. 2), в течение 350 час.

Окисленный углеводород имел интенсивный желтый цвет и содержал количество перекиси, отвечающее расходу 7 *мл* 0,1 *N* раствора $FeCl_3$ на 1 *мл* при станнометрическом определении.

Путем испарения части непрореагировавшего углеводорода в вакууме (температура обогревающей водяной бани не выше 65°) объем реакционного продукта доводился до 135 *мл*. Концентрат, содержащий лишь следы кислых продуктов (фенольного характера), дважды промывался для удаления последних при охлаждении (0°) несколькими миллилитрами 5% водного раствора NaOH, после чего он стал совершенно бесцветным, и затем сушился прокаленным сульфатом. Содержание перекиси в нем отвечало расходу 9,9 *мл* 0,1 *N* раствора $FeCl_3$ на миллимоль (около 8 вес. %).

К полученному продукту, охлажденному до —5°, при энергичном размешивании добавлялось рассчитанное количество (7,3 *г*) холодного 35% водного раствора NaOH. Сразу же выпавший обильный белый кристаллический осадок натриевой соли гидроперекиси отжимался на шоттовском фильтре (эта операция должна проводиться быстро, так как хорошо образовавшиеся вначале кристаллы соли вскоре же расплываются на воздухе, что ведет к потере вещества).

Полученная натриевая соль гидроперекиси растворялась в воде. К раствору при охлаждении (температура не выше +2°) добавлялся избыток холодной 10% серной кислоты. Выделившуюся гидроперекись экстрагировали бензолом. От бензольного раствора, после сушки его прокаленным сульфатом, отгоняли растворитель при уменьшенном давлении.

Остаток разгонялся в глубоком вакууме из небольшой колбочки Кляйзена с низко припаянной широкой отводной трубкой. После того как отгонялась небольшая головная фракция, основная масса жидкости перегонялась при постоянной температуре 48—49° при 0,002 *мм* рт. ст. (температура обогревающей водяной бани 73—75°). По окончании перегонки в колбе осталось небольшое количество желтоватого вязкого остатка.

Полученная вторая (основная) фракция (2 *г*) являлась чистой гидроперекисью вторичного бутилбензола. Она представляет собой бесцветную, прозрачную, довольно подвижную жидкость с $d_4^{20} = 1{,}0431$ и $n_D^{20} = 1{,}5208$.

Результаты элементарного анализа и определения молекулярного веса (криоскопия):

0,3568 *г* вещества: 0,9348 *г* CO_2; 0,2711 *г* H_2O

Найдено, %: C 71,45; H 8,50

$C_{10}H_{14}O_2$. Вычислено, %: C 72,26; H 8,48

0,0938 *г* вещества, 22,00 *г* бензола, $\Delta t = 0{,}130°$

Найдено: $M = 167{,}2$,

$C_{10}H_{14}O_2$. Вычислено: $M = 166{,}2$.

Содержание активного кислорода, определенное станнометрическим методом, отвечает расходу 19,59 *мл* 0,1 *N* раствора $FeCl_3$ на миллимоль перекиси; для $C_{10}H_{14}O_2$ вычислено 20,00 *мл* 0,1 *N* раствора $FeCl_3$ на миллимоль.

Найденная $MR_D = 48{,}42$; вычисленная (по методу, описанному на стр. 102) $MR_D = 48{,}49$.

Гидроперекись вторичного бутилбензола дает качественные реакции на активный кислород (выделение иода из раствора KJ, окрашивание раствора тиоцианата) и на гидроперекисную группу (энергичная реакция с тетраацетатом свинца).

Гидроперекись вторичного бутилбензола не обладает устойчивостью, характерной для исследованных нами перекисей циклановых и алкановых углеводородов. При длительном стоянии при комнатной температуре и при нагреве она разрушается с образованием темных смолистых продуктов.

Разложение перекиси вторичного бутилбензола

0,4 *г* чистой гидроперекиси в колбочке с обратным холодильником нагревались 2,5 часа на кипящей водяной бане с 10 *мл* 25% водного раствора $FeSO_4 \cdot 7H_2O$.

Отстоявшийся после насыщения продукта хлористым натрием и охлаждения верхний слой (0,18 *г*) отделялся, и к нему прибавлялись 1,3 *г* раствора семикарбазида (1 ч. солянокислого семикарбазида и 1 ч. уксуснокислого калия в 3 ч. воды). Выпавший тотчас же обиль-

ный осадок семикарбазона отжимался на шоттовском фильтре. После двухкратной перекристаллизации из этилового спирта он плавился при 195,5°. Проба смешения с приготовленным семикарбазоном ацетофенона (т-ра плавл. 196,5°) не дала депрессии (т-ра плавл. 196,0°).

ПЕРЕКИСЬ, ОБРАЗУЮЩАЯСЯ ПРИ ФОТООКИСЛЕНИИ *н*-БУТИЛБЕНЗОЛА

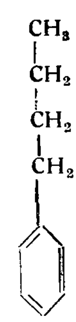
Из перекисных производных высших моноалкилбензолов до сего времени известны только две третичные гидроперекиси типа:

```
    R
    |
Ф—C—OO—H
    |
    R
```

а именно гидроперекиси изопропилбензола [157] и 2-фенилбутана [226], относительно легко получающиеся в результате окисления молекулярным кислородом соответствующих углеводородов с третичными углеродными атомами в боковой цепи в α-положении.

В связи с этим представлялось интересным исследовать взаимодействие с кислородом бензольных углеводородов с неразветвленной алифатической боковой цепью, не обладающих легко пероксидирующимися алифатическими третичными C—H группами, и изучить структуру первоначально образующихся при этом перекисей.

С этой целью нами было предпринято окисление *н*-бутилбензола барботированием его



Фиг. 6. Ход накопления перекисей при окислении нормального и вторичного бутилбензолов кислородом под действием ультрафиолетового света (т-ра 80°).

1 — *н*-бутилбензол; *2* — вторичный бутилбензол.

кислородом при 80° и облучении ультрафиолетовым светом. Хотя углеводород этот в чистом виде начинает окисляться при этих условиях заметно позже вторичного бутилбензола (обладает бо̀льшим индукционным периодом), но в дальнейшем накопление в нем перекисей происходит быстрее (фиг. 6).

При добавлении к *н*-бутилбензолу некоторого количества уже

окисленного углеводорода или его перекиси скорость окислительного процесса значительно возрастает.

Перекись, образующаяся в качестве первоначального продукта фотоокисления *н*-бутилбензола, обладает формулой $C_{10}H_{14}O_2$ и представляет собой гидроперекись с OO—H группой у α-углерода боковой цепи:

```
 CH₃
 |
 CH₂
 |
 CH₂
 |
HC—OO—H
 |
 C₆H₅
```

доказательством чего служат:

1) способность перекиси реагировать с тетраацетатом свинца и давать соли с гидроокисями щелочных металлов;

2) образование бензальдегида при разложении перекиси с помощью сернокислой соли закиси железа согласно схеме:

```
 CH₃
 |
 CH₂
 |
 CH₂
 |
HC—O:O—H
 |
 C₆H₅
```

Гидроперекись *н*-бутилбензола (1-фенилбутангидропероксид-1) является бесцветной, прозрачной, довольно вязкой жидкостью, кипящей при 56° при 0,006 *мм* рт. ст. $d_4^{20} = 1{,}016$, $n_D^{20} = 1{,}5103$. Она легко растворяется в органических растворителях, в воде почти не растворима, дает качественные реакции на активный кислород (выделение иода из раствора KJ, окрашивание раствора тиоцианата). Гидроперекись *н*-бутилбензола реагирует даже с разбавленным водным раствором едкого натра с образованием натриевой соли. При обработке углеводородного раствора перекиси концентрированным (30%) раствором едкого натра соль выпадает в виде белых кристаллов, быстро расплывающихся на воздухе. При разложении водного раствора соли на холоду разбавленными минеральными кислотами получается обратно исходная гидроперекись.

При кипячении с раствором сернокислой соли закиси железа гидроперекись разлагается с образованием бензальдегида:

$$\underset{\displaystyle C_6H_5}{\overset{\displaystyle CH_3-CH_2-CH_2}{HC}}\!-OO-H \rightarrow \underset{\displaystyle C_6H_5}{HC{=}O} + HO^{\bullet} + {}^{\bullet}CH_2-CH_2-CH_3$$

Возникающие при этом одновременно гидроксильный и пропильный радикалы могут, повидимому, частично конденсироваться, образуя *н*-пропиловый спирт, частично реагировать иными путями.

Результаты исследования строения перекиси, образующейся при автоокислении *н*-бутилбензола, позволяют считать, что молекулярный кислород первоначально присоединяется к α-углероду высших моноалкилбензолов и в том случае, когда последний является не третичным, а значительно менее реакционноспособным вторичным С-атомом.

Получение исходного *н*-бутилбензола

Для приготовления *н*-бутилбензола вначале была сделана попытка воспользоваться методом конденсации в присутствии хлористого алюминия в модификации, примененной нами для синтеза вторичного бутилбензола (стр. 111), исходя из нормального первичного бромистого бутила и бензола. Предотвратить изомеризацию 1-бромбутана под влиянием хлористого алюминия предполагалось путем понижения температуры реакции до —15°. При этом, чтобы избежать застывания реакционной смеси, зависящего от присутствия большого количества бензола, к ней добавлялось 14% *н*-гептана. Полученный продукт представлял собой, однако, как показала разгонка, смесь нормального и вторичного бутилбензолов (общий выход около 50% теории), причем выход первого не превышал 10% теоретического. Вследствие этого в дальнейшем *н*-бутилбензол готовился действием металлического натрия на смесь 1-бромбутана и бромбензола[1].

Условия этого синтеза, разработанные О. В. Плетневой, следующие. К 100 *г* мелко нарезанного металлического натрия в литровой колбе стекла пайрекс, снабженной обратным холодильником, приливались 300 *мл* сухого этилового эфира и затем смесь 240 *г* *н*-бромистого бутила и 240 *г* бромбензола, предварительно очищенных разгонкой и высушенных. Реакция идет сначала бурно, вследствие чего колбу приходится охлаждать. По прошествии 15—

[1] Основная часть *н*-бутилбензола, примененного для получения перекиси, получена нами этим методом. Кроме того, 150 *г* углеводорода были любезно предоставлены нам О. В. Плетневой и М. Б. Вольфом из партии, синтезированной ими в 1944 г. в ЦИАТИМ.

20 час. обратный холодильник заменялся прямым, и от реакционной смеси отгонялись сначала эфир (на водяной бане), затем фракция, кипящая в пределах 170—185°. Последняя разгонялась с дефлегматором Гана.

Выделенная при этом фракция 181—184° перегонялась под уменьшенным давлением на метровой обогреваемой колонке эффективностью в 16 теоретических тарелок, имеющей насадку из цилиндриков (диаметром 2 *мм*, высотой 3 *мм*), скрученных из медной сетки. Полученная основная фракция, кипевшая в пределах 70—70,5° при 10 *мм* рт. столба, представляла собой чистый *н*-бутилбензол с $d_4^{20} = 0{,}8609$ и $n_D^{20} = 1{,}4900$ (т-ра кип. при атмосферном давлении 184°).

Получение перекиси *н*-бутилбензола

Нормальный бутилбензол окислялся в двух кварцевых колбах, снабженных обратными холодильниками и содержащих по 180 *г* углеводорода, барботированием кислородом со скоростью 5 *мл/мин* при 80° С и облучении ультрафиолетовым светом ртутной лампы. По прошествии 440 час. количество активного кислорода в окисленном продукте отвечало расходу 1,7—2,0 *мл* 0,1 *N* раствора $FeCl_3$ на 1 *мл* реакционной смеси при станнометрическом определении, что соответствовало содержанию 1,4—1,6% перекиси.

Перекисный концентрат (60 *г*), оставшийся после отгонки в вакууме от продукта реакции основной части непрореагировавшего углеводорода (около $^5/_6$ объема), был окрашен в интенсивный желтый цвет. Для удаления красящих примесей он встряхивался два раза с 8 *мл* и 2 раза с 4 *мл* 0,25% водного раствора NaOH и два раза с 4 *мл* воды. Затем обесцвеченный продукт пятикратно обрабатывался в делительной воронке 0,25 объема 7% водного раствора едкого натра. Соединенные щелочные вытяжки нейтрализовались при охлаждении до 0° 10% серной кислотой и обрабатывались эфиром (2 раза по 0,25 объема). От эфирного экстракта после сушки его прокаленным сульфатом отгонялся растворитель. Остаток разгонялся в глубоком вакууме из небольшой колбочки Кляйзена с низко припаянной широкой отводной трубкой. После отгона небольшой головной фракции основная масса продукта перегонялась при 56° (0,006 *мм* рт. ст.) и представляла собой чистую перекись *н*-бутилбензола. Константы ее: $d_4^{20} = 1{,}016$; $n_D^{20} = 1{,}5103$.

Результаты элементарного анализа и определения молекулярного веса (криоскопия):

0,2764 *г* вещества; 0,7246 *г* CO_2; 0,2108 *г* H_2O.
Найдено, %: С 71,70; Н 8,54
$C_{10}H_{14}O_2$. Вычислено, %: С 72,26; Н 8,48.
0,1276 *г* вещества; 21,90 *г* бензола; $\Delta t = 0{,}178°$
Найдено: $M = 166{,}9$.
$C_{10}H_{14}O_2$. Вычислено: $M = 166{,}2$.

Содержание активного кислорода, определенное станнометрическим методом, отвечает расходу 19,7 *мл* 0,1 *N* раствора $FeCl_3$ на миллимоль перекиси. Для $C_{10}H_{13}$—OO—H вычислено 20,0 *мл* 0,1 *N* раствора $FeCl_3$ на миллимоль.

Молекулярная рефракция гидроперекиси *н*-бутилбензола: найденная $MR_D = 48{,}94$; вычисленная (по методу, описанному на стр. 102) $MR_D = 48{,}49$.

Гидроперекись *н*-бутилбензола дает качественные реакции на активный кислород (выделение иода из раствора иодистого калия, окрашивание раствора тиоцианата) и на гидроперекисную группу с тетраацетатом свинца.

Разложение перекиси *н*-бутиленбензола

0,6 *г* гидроперекиси кипятились 4 часа в колбочке, снабженной обратным холодильником, с 15 *мл* 25% водного раствора $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. После ночи стояния продукт разгонялся с водяным паром. В дестиллате под верхним водным слоем скопилась тяжелая желтоватая жидкость (0,3 *г*), обладавшая характерным запахом горького миндаля, представлявшая собой бензальдегид, что было доказано следующими путями.

1. К 0,1 *г* жидкости добавлялись 6 *мл* раствора *п*-нитрофенилгидразина (1 *г* *п*-нитрофенилгидразина в 50 *мл* 50% уксусной кислоты). Сразу же выпавший обильный оранжевый осадок гидразона отфильтровывался на шоттовском фильтре, промывался водой, дважды перекристаллизовывался из спирта и сушился при 80°. Т-ра плавл. 189°. Проба смешения с приготовленным *п*-нитрофенилгидразоном бензальдегида (т-ра плавл. 192°) плавилась при 190°.

2. 0,1 *г* жидкости добавлялось к раствору 0,3 *г* димедона в 15 *мл* 50% этилового спирта. Выпавший через 6 час. белый осадок перекристаллизовывался два раза из разбавленного спирта. Т-ра плавл. 193°. Проба смешения с полученным тем же путем кристаллическим производным (диметоном) бензальдегида (т-ра плавл. 193°) плавилась при 193°.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕКИСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ФОТООКИСЛЕНИИ ИЗОПРОПИЛОВОГО ЭФИРА [165]

Простые эфиры легко окисляются с образованием перекисей. Данные в этой области, относящиеся к этиловому эфиру, встречаются еще в старых работах [183] и нашли подтверждение в позднейших исследованиях. Многими авторами отмечалась опасность работы с остатками от перегонки стоявшего длительное время на воздухе этилового эфира вследствие содержания там перекисных соединений (появляющихся в эфире в результате автоокисления его кислородом воздуха), обладающих взрывчатыми свойствами [184, 185, 186 и др.][1]. Было установлено, что и другие простые эфиры образуют перекиси в условиях хранения при соприкосновении с воздухом.

О природе этих перекисных соединений имеется мало достоверных данных.

В окисленных эфирах (помимо карбонильных соединений, спиртов и органических кислот) обычно находят перекись водорода, но в количестве, значительно меньшем, чем органические перекиси. Относительно структуры последних существуют различные мнения.

[1] Взрывы наблюдались большей частью при перегреве остатков после перегонки эфира, в отдельных же случаях при их встряхивании и даже при прикосновении к ним.

Кловер [187] первый исследовал маслообразный остаток после перегонки окисленного этилового эфира, приписав ему строение:

$$C_2H_5—O—CH(—O—O—H)—CH_3$$

Другие исследователи [188, 189] предлагают для него формулу:

$$CH_3—CH(OH)—OO—H$$

В одном из исследованных образцов окисленного этилового эфира [190] было найдено значительное количество диоксиэтилпероксида:

$$CH_3—CH(OH)—OO—CH(OH)—CH_3$$

Следует, однако, отметить, что как $CH_3—CH(OH)—OO—H$, так и диоксиэтилпероксид, очевидно, являются вторичными продуктами, возникающими в результате легко протекающей даже при обыкновенной температуре конденсации ацетальдегида (появляющегося в качестве продукта частичного разложения первоначально образующейся перекиси) с H_2O_2, всегда присутствующей в окисленных эфирах.

Рихе [192], подчеркивая необычайную взрывчатость остатков от перегонки эфира и их исключительную чувствительность к нагреву и удару, справедливо отмечает, что этими свойствами не обладает само по себе ни одно из приведенных выше веществ. Из всех известных перекисных соединений подобным образом ведут себя лишь алкилиденовые перекиси типа:

$$R—CH<(O—O) \qquad RHC<(OO)(OO)>CHR$$

мономерная форма — димерная форма

или

$$[R—CH(—)—OO—]_x$$

полимерная форма

отличающиеся тем, что в их молекуле с одним углеродным атомом связаны два перекисных кислорода.

Алкилиденовые перекиси могут возникать либо как первоначальные продукты автоокисления эфиров, либо образоваться при нагреве остатков от перегонки окисленных эфиров из оксиалкильных пере-

кисей. Так, например, при нагреве или долгом стоянии диоксидиэтилпероксида

$$CH_3-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-OO-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3$$

образуется, как известно, диэтилидендипероксид

$$CH_3-CH\langle{}^{OO}_{OO}\rangle CH-CH_3$$

крайне взрывчатый, способный при определенных условиях детонировать даже при прикосновении к нему.

В последнее время Рихе [193] синтезировал перекись

$$C_2H_5-O-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-OO-H$$

(гидропероксидиэтиловый эфир). Он доказал, что при ее разложении образуются перекись водорода, этиловый спирт, ацетальдегид и уксусная кислота, т. е. соединения, найденные в окисленном эфире, и нашел, что при нагревании эта перекись образует весьма взрывчатую этилиденовую перекись

$$\left[CH_3-\underset{H}{\underset{|}{\overset{/}{C}}}-OO-\right]_x$$

Таким образом, им было получено довольно убедительное экспериментальное доказательство предположенной Кловером формулы строения первоначально образующейся перекиси этилового эфира.

Продукты автоокисления высших гомологов этилового эфира изучал Кловер [194]. *н*-Пропиловый, изопропиловый, *н*-бутиловый, изоамиловый и другие простые эфиры окислялись им при обыкновенной температуре как на прямом солнечном, так и на рассеянном свету, после чего исследовались продукты окисления, в том числе органические перекиси. Последние, после удаления перекиси водорода, изолировались им путем отгонки непрореагировавшего эфира в вакууме; в остатке определялся активный кислород иодометрическим методом. Других констант перекисей не получено. На основании этих опытов было высказано предположение, что автоокисление всех простых эфиров начинается с присоединения одной молекулы кислорода и образования перекисей типа $R_2O \cdot O_2$, имеющих строение

$$R-O-\underset{\underset{\underset{\underset{H}{|}}{O}}{O}}{\underset{|}{CH}}-R_1$$

Для полученных в ходе этих исследований перекисей эфиров нормального строения приведенная выше эмпирическая формула подтверждается данными иодометрического анализа. Жидкость же, полученная после разгонки окисленного изопропилового эфира, содержала (после удаления H_2O_2) значительно больше активного кислорода, чем это соответствует формуле $(C_3H_7)_2O \cdot O_2$. В связи с этим Кловер предполагает, что выделенное им вещество является димерной перекисью ацетона. Однако такое предположение нет оснований считать справедливым, поскольку димерная перекись ацетона имеет строение

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\rangle C\langle{}^{OO}_{OO}\rangle C\langle\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$$

и представляет собой твердое (т-ра плавл. 132° С) весьма летучее кристаллическое вещество, каковыми свойствами не обладали остатки, полученные и описанные Кловером, и в равной степени перекисные соединения изопропилового эфира, непосредственно после его окисления выделенные и исследованные нами, как это будет показано ниже.

Известны также данные [195] по окислению изопропилового эфира от 300 до 800 час. с поверхности кислородом при 16° и освещении светом электрической лампы. Среди продуктов реакции были найдены ацетон, вода, кислоты и смолистые вещества; перекиси не учитывались.

Помимо этих весьма ограниченных сведений о продуктах автоокисления изопропилового эфира, в литературе встречается ряд указаний о крайней опасности работы с этим веществом, которое в данном отношении значительно превосходит этиловый эфир. Описаны многочисленные случаи взрывов, происшедшие при перегонке хранившегося при соприкосновении с воздухом эфира, сопровождавшиеся несчастными случаями с работниками, осуществлявшими перегонку.

Первое сообщение об этом относится к 1933 г. [196]. Несколько новых случаев подробно описаны позже [197]. Один из них произошел в Манчестере при перегонке хранившегося около 5 лет образца изопропилового эфира. Перегонка велась в колбе Вюрца на водяной бане. Работнику, наблюдавшему за ней, показалось, что эфир кипит неравномерно. Полагая, что последний перегрелся, он слегка встряхнул колбу. В это время произошел взрыв, в результате которого работник был сильно изранен осколками колбы и лишился обоих глаз. Последующее исследование исходного эфира показало, что он содержал большое количество перекисных соединений. Другой случай произошел в Теддингтоне, где 50 *мл* изопропилового эфира, применявшегося для экстрагирования органических кислот из водного раствора, перегонялись на электрической плитке. После того как практически весь эфир перегнался, в колбе был замечен белый дым и плитку выключили. Через несколько мгновений произошел взрыв. Применявшийся эфир хранился перед этим около 5 лет и содержал, как было после обнаружено, значительное количество (около 8%) высококипящих веществ, обладающих свойствами перекисей. С этим остатком проведены следую-

щие опыты, подтвердившие его способность к взрывам при нагреве или механическом воздействии.

1. Остаток после перегонки 40 *г* эфира нагревался на асбестовой сетке пламенем бунзеновской горелки. Сразу же произошел взрыв, в результате которого треснул экран из армированного стекла и на поверхности его оказалось множество изъянов вследствие ударов отскочивших стеклянных осколков.

2. 0,32 *г* остатка после испарения эфира находились в углублении толстого стального диска. Над углублением помещался стальной цилиндр, на который с высоты 30 *см* была сброшена гиря весом 1,75 фунта. В результате происшедшего взрыва гиря была подброшена на 2,5 *м* и ударилась о легкий стальной экран, в котором сделала выемку в 6,5 *мм*.

Предпринятое в нефтяной лаборатории ВТИ исследование имело целью изучение условий образования перекисных соединений при окислении изопропилового эфира, выделение перекиси, являющейся главным продуктом реакции, определение ее состава и свойств, изучение ее превращений, в частности, термического распада, а также влияния ингибиторов окисления на скорость ее образования и теплового разложения.

Свойства исходного эфира. Диизопропиловый эфир, служивший исходным материалом для этих опытов, содержал некоторое количество примесей, для освобождения от которых промывался три раза равным объемом дестиллированной воды, сушился в течение суток над твердым KOH и перегонялся на лабораторной колонке высотой 58 *см* со стеклянной спиралью, окруженной вакуумной рубашкой. Очищенный таким образом эфир кипел между 68 и 69° за исключением небольшого отброшенного остатка и обладал $d_4^{20} = 0{,}726$ и $n_D^{20} = 1{,}3710$; он не содержал ацетона, непредельных и перекисных соединений, что подтверждалось качественными реакциями.

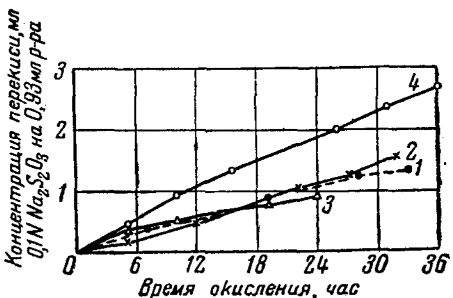
Разработка условий окисления изопропилового эфира

Из цитированных выше литературных данных следует, что продолжительность автоокисления изопропилового эфира, необходимая для образования в нем значительных количеств перекисных соединений, в обычных условиях весьма велика (несколько месяцев в опытах Кловера). В связи с этим первоначальной целью, которую мы себе поставили, была разработка таких условий реакции, которые обеспечивали бы накопление возможно бóльших количеств перекиси в возможно короткий срок. Условия эти, следовательно, должны были предусматривать интенсификацию окислительного процесса, но одновременно быть достаточно умеренными, чтобы не вызвать разложения образовавшейся перекиси.

В результате предварительных опытов мы остановились на барботировании эфира кислородом со скоростью 1 *мл/мин* при 50° в стеклянном сосуде, снабженном пришлифованным мощным обратным холодильником и помещенном в водяной или воздушной термостат. При окислении 15 *г* эфира в этих условиях в течение 33 час. выход перекиси достигал количества, отвечающего расходу 1,3 *мл* 0,1 *N* раствора тиосульфата на 1 *мл* реакционной смеси.

Применение таких катализаторов, как, например, нафтенат марганца, небольшие количества которого чрезвычайно сильно ускоряют образование перекиси при автоокислении тетралина [198, 199], не дало положительных результатов.

Дальнейшей интенсификации окислительного процесса удалось добиться путем освещения эфира ультрафиолетовым светом ртутной лампы при замене стеклянного реакционного сосуда кварцевым. Это дало возможность получить примерно удвоенные по сравнению с другими испытанными условиями выходы перекисных соединений, как это следует из данных фиг. 7.



Фиг. 7. Накопление перекисей в изопропиловом эфире при окислении его при 50° С кислородом в различных условиях освещения.

1 — в стекле без облучения; *2* — в кварцевом сосуде при облучении светом электрической лампы; *3* — в стекле при облучении ультрафиолетовым светом; *4* — в кварцевом сосуде при облучении ультрафиолетовым светом.

В дальнейшем для накопления перекисей окисление предварительно очищенного (как описано выше) эфира проводилось в этих же условиях (т. е. кислородом при 50° в воздушном термостате при облучении ультрафиолетовым светом) в более крупных масштабах в кварцевой колбе емкостью 400 *мл* при загрузке 200 *г* эфира и скорости барботирующего кислорода 5 *мл/мин* (см. фиг. 2).

Окисленный таким путем в течение 45—85 час. эфир содержал количество перекисных соединений, отвечающее (в зависимости от продолжительности опыта) расходу от 4 до 8 *мл* 0,1 *N* раствора $Na_2S_2O_3$ на 1 *мл* реакционной смеси при иодометрическом анализе.

Исследование состава перекисных соединений, образующихся при окислении изопропилового эфира

Окисленный в описанных выше условиях эфир, помимо способности выделять иод из водных растворов иодистого калия, давал другие реакции на перекисный кислород, в частности, специфическую для перекиси водорода реакцию с хромовой кислотой и этиловым эфиром[1].

---

[1] Реакция эта выполнялась следующим образом: в пробирку вносилось несколько капель испытуемого вещества, 2 *мл* воды и затем быстро, не дожидаясь растворения, добавлялась капля уксусной кислоты, 1 *мл* чистого этилового эфира (не содержащего спирта) и крупинки $K_2Cr_2O_7$. Содержимое пробирки тотчас же встряхивалось. Голубая окраска эфирного слоя указывает на присутствие перекиси водорода (для сравнения необходим холостой опыт).

Такой порядок проведения реакции обусловлен тем, что перекись изопропилового эфира способна постепенно гидролитически расщепляться водой с образованием H_2O_2.

Таким образом, в окисленном эфире было доказано присутствие перекиси водорода.

Для удаления ее эфир промывался три раза равными объемами дестиллированной воды, в результате чего он перестал давать реакцию на H_2O_2; содержание же активного кислорода в нем снизилось до 40% первоначальной величины. Позже нами было установлено, что органическая перекись, являющаяся главным продуктом окисления изопропилового эфира, несколько растворима в воде, вследствие чего при столь интенсивной промывке эфира некоторая часть ее теряется. Поэтому в дальнейшем мы ограничивались двукратной промывкой эфира; первый раз половинным, второй — 0,25% объмами воды, что обеспечивало удаление перекиси водорода, как это подтвердила качественная реакция, и вместе с тем сохранение основного количества перекиси эфира (содержание активного кислорода в окисленном эфире снизилось после промывки лишь на 37%).

Промытый эфир сушился над прокаленным сульфатом натрия двое суток в темноте, затем, после фильтрования, перегонялся в вакууме[1]. Перегонка осуществлялась в токе сухого азота, из кварцевой колбы Кляйзена с оплавленным кварцевым капилляром при температуре не выше комнатной (18—20°); приемник охлаждался льдом. Изопропиловый эфир отгонялся при этих условиях при 34—40 *мм* рт. ст. После испарения основной части эфира остаток перегружался в кварцевую колбу Кляйзена объемом 20 *мл*, и приемник заменялся новым. Затем остаток выдерживался еще 1,5 часа при 1 *мм* рт. ст. и 30° при непрерывном пропускании азота. В приемнике в некоторых случаях собиралось при этом несколько капель прозрачной жидкости, не содержащей эфира.

Оба продукта непосредственно после окончания откачки подвергались исследованию.

Остаток от перегонки представлял собой бесцветную, значительно менее подвижную, чем исходный эфир, прозрачную жидкость, дающую реакцию на перекисный кислород, с характерным для органических перекисей резким запахом, не кристаллизующуюся при охлаждении (до —70° С) и при длительном стоянии при пониженной температуре (выход до 4,5 *г*).

Жидкость, собиравшаяся в приемнике, также имела перекисную природу, как это показывали качественные реакции, и обладала заметно меньшей вязкостью, чем перекись, оставшаяся в перегонной колбе. Количество ее было всегда чрезвычайно малым и не увеличивалось при изменении условий перегонки — варьировании давления, различной степени охлаждения приемника.

Таким образом, как показало предварительное исследование, при автоокислении изопропилового эфира в примененных условиях образуется три рода перекисных соединений:

[1] При перегонке окисленного эфира, так же как и при дальнейших операциях с выделенными перекисями, соблюдались предосторожности: применялись экраны из стекла триплекс и защитные очки.

1) перекись водорода, появляющаяся в довольно значительных количествах, охарактеризованная реакцией с хромовой кислотой;

2) чрезвычайно малое количество легкой перекиси, перегоняющейся при температуре до 30° С при 1 *мм* рт. ст.;

3) большое количество тяжелой перекиси, не перегоняющейся при 30° С и 1 *мм* рт. ст., являющейся главным продуктом перекисного характера, который образует изопропиловый эфир при окислении.

Двухатомная перекись изопропилового эфира. Физико-химические свойства и строение

Выделенный, как описано выше, остаток от перегонки окисленного изопропилового эфира дает интенсивно характерные для перекисей реакции, чрезвычайно энергично выделяя иод даже из нейтрального раствора иодистого калия. Реакция на перекись водорода с хромовой кислотой отрицательна. Реакция О. Пипик, указывающая на присутствие гидроперекисной группы, положительна.

Образцы тяжелой перекиси, выделенные из различных порций окисленного изопропилового эфира, обладали чрезвычайно близкими, практически совпадающими свойствами. Ниже приводятся константы одного из образцов, который можно считать наиболее характерным.

Удельный вес, определенный в кварцевом пикнометре, $d_4^{20} = 1{,}069$; $n_D^{20} = 1{,}4396$.

Результаты определения молекулярного веса в бензоле криоскопическим путем: 0,0582 *г* вещества в 17,6 *г* бензола, $\Delta t = 0{,}103°$, мол. вес = 167,7; 0,1372 *г* вещества в 17,6 *г* бензола, $\Delta t = 0{,}235°$, мол. вес = 173,3; 0,2398 *г* вещества в 17,6 *г* бензола, $\Delta t = 0{,}403°$, мол вес = 176,6. Отсюда молекулярный вес в бензоле, найденный экстраполяцией,[1] равен 164,5; молекулярный вес, определенный в третичном бутиловом спирте, 159[2].

Содержание активного кислорода в тяжелой перекиси изопропилового эфира весьма велико: при определении иодометрическим методом оно отвечает расходу 37,4 *мл* 0,1 *N* раствора тиосульфата на миллимоль, а при станнометрическом определении — 39,3 *мл* 0,1 *N* раствора $FeCl_3$ на миллимоль вещества.

В петролейном эфире, бензоле, этиловом спирте, хлороформе и четыреххлористом углероде полученная перекись изопропилового эфира хорошо растворима, в воде сначала не растворяется — тяжелые капли ее падают на дно, но постепенно, при взбалтывании, наступает смешение в результате гидролитического расщепления перекиси;

[1] Молекулярный вес тяжелой перекиси в бензоле находился путем экстраполяции результатов трех последовательных определений молекулярного веса при возрастающих концентрациях перекиси к нулевой депрессии [200, 201, 181]. При этом криоскопическая константа применявшегося бензола предварительно определялась экспериментально с помощью абсолютно чистых циклогексана и дифенилметана.

[2] Криоскопическая константа применявшегося триметилкарбинола проверялась с помощью чистых веществ. Спирт перед употреблением сохранялся в кристаллическом состоянии в холодном помещении [202].

при этом выделения газа не происходит, раствор же начинает давать реакцию на H_2O_2. Водный 1 *N* раствор NaOH разлагает перекись с выделением тепла.

Хорошее совпадение перечисленных выше констант для образцов тяжелой перекиси, выделенных в результате многочисленных опытов окисления изопропилового эфира в приведенных условиях (независимо от того, например, что промывка продуктов окисления водой была различной и остатки после отгонки эфира откачивались в вакууме при разных давлениях и в течение различного времени), не оставляет сомнений в том, что исследуемое вещество является индивидуальной перекисью. Результаты определения активного кислорода и молекулярного веса показывают, что она содержит 2 перекисные группы в молекуле и является таким образом двухатомной перекисью (у одноатомной перекиси количество активного кислорода отвечает расходу 20 *мл*, а у двухатомной 40 *мл* 0,1 *N* раствора $Na_2S_2O_3$ или $FeCl_3$ на миллимоль).

Отсюда становится понятным, почему Кловер в остатке после перегонки окисленного путем шестимесячного стояния на воздухе изопропилового эфира (остаток представлял собой, как об этом можно судить на основании изложенных ниже наших данных, повидимому, смесь различных перекисных соединений) нашел повышенное против предполагаемой им формулы $(C_3H_7)_2O \cdot O_2$ содержание активного кислорода.

Все изложенные данные приводят к выводу, что тяжелая перекись, образующаяся в качестве главного продукта начальной стадии автоокисления изопропилового эфира, представляет собой соединение с формулой $(C_3H_7)_2O \cdot O_4$, имеющее строение:

$$(CH_3)_2C(OOH)-O-C(OOH)(CH_3)_2$$

Такая структура хорошо подтверждается:

1. Данными анализа выделенной перекиси, суммированными в табл. 13.

2. Приведенными ниже результатами исследования гидролитического разложения и восстановления тяжелой перекиси.

3. Теми соображениями, что по аналогии с автоокислением этилового эфира наиболее вероятным направлением начала автоокисления эфира

$$(CH_3)_2CH-O-CH(CH_3)_2$$

является присоединение молекулярного кислорода, именно по С—Н связи, непосредственно связанных с эфирным кислородом $>CH-$ групп. Это предположение вытекает из опубликованных в разное время данных об образовании перекисей при автоокислении различ-

Таблица 13

Свойства тяжелой перекиси изопропилового эфира

Перекись	Молекулярный вес, определенный криоскопическим методом		Содержание активного кислорода в миллимоле перекиси, выраженное в *мл* 0,1 *N* раствора		d^{20}_4	n^{20}_D	MR_D
	в бензоле	в триметилкарбиноле	$Na_2S_2O_3$	$FeCl_3$			
Найдено экспериментально у выделенной нами	164,5	158,7	37,4	39,3	1,0693	1,4396	40,50
вычислено для $H_3C-C(CH_3)(OO-H)-O-C(CH_3)(OO-H)-CH_3$	166		40,0	40,0	—	—	39,98

ных органических соединений, на основании которых можно сделать вывод, что алкильные группы окисляются наиболее легко (и обычно по С—Н связи), когда они непосредственно связаны в молекуле окисляемого вещества с атомом кислорода (карбонильным или эфирным). Примером может служить:

образование перкислот при окислении альдегидов,

$$RC\begin{smallmatrix}H\\O\end{smallmatrix} + O_2 \rightarrow RC\begin{smallmatrix}OO-H\\O\end{smallmatrix}$$

образование

$$CH_3-CH(OOH)-O-C_2H_5$$

при окислении этилового эфира. Такое направление начала автоокисления изопропилового эфира согласуется также с известным представлением об исключительной подвижности водорода у третичного углеродного атома (относительные шансы реакции «первичных, вторичных и третичных» водородных атомов относятся как 1 : 2 : 10 [116]).

4. Наконец, тем обстоятельством, что исследуемая перекись катализирует образование сульфона при реакции О. Пипик, что свидетельствует об ее принадлежности к классу гидроперекисей.

Чистая тяжелая перекись изопропилового эфира при низкой температуре довольно устойчива; при хранении в течение 10 суток при минус 10 — минус 20° С в темноте она не меняет ни своего внешнего вида, ни констант.

При длительном хранении при температуре +18—+20° она претерпевает изменения, постепенно переходя в триизопропилиденовую перекись

$$\begin{array}{c} CH_3 \diagdown \quad \diagup OO \diagdown \quad \diagup CH_3 \\ C \qquad\qquad C \\ CH_3 \diagup \quad \diagdown \qquad \diagup \quad \diagdown CH_3 \\ OO \qquad OO \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH_3{-}C{-}CH_3 \end{array}$$

Этот переход констатирован нами следующим образом. Некоторое количество чистой тяжелой перекиси сохранялось в кварцевой пробирке в темноте при комнатной температуре. На восьмой день на дне пробирки были замечены бесцветные прозрачные кристаллы, количество которых на 12-й день увеличилось. Часть этих кристаллов была извлечена и тщательно отжата между листами фильтровальной бумаги; т-ра плавл. 88° С, мол. вес в бензоле (криоскопия) — 212 и содержание активного кислорода, определенное станнометрическим методом,— 25,4 *мл* 0,1 *N* раствора $FeCl_3$ на 0,1 *г* или 54,0 *мл* на миллимоль вещества (данные, требуемые теорией для триизопропилиденовой перекиси: $M = 222$; содержание активного кислорода— 27,0 *мл* 0,1 *N* раствора $FeCl_3$ на 0,1 *г* или 60 *мл* на миллимоль перекиси; т-ра плавл. по литературным данным [203] 98° С).

Другая часть кристаллов после сушки фильтровальной бумагой была перекристаллизована из петролейного эфира, после чего она имела т-ру плавл. 95,1° С. Проба смешения с синтезированной нами (из пергидроля и ацетона в присутствии концентрированной соляной кислоты) чистой триизопропилиденовой перекисью Вольфенштейна с т-рой плавл. 97,9° дала т-ру плавл. 96,6° С.

Таким образом, переход тяжелой перекиси изопропилового эфира в триизопропилиденовую перекись можно считать доказанным. Он происходит, повидимому, с отщеплением воды:

$$3 \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3{-}C{-}OO{-}H \\ | \\ O \\ | \\ CH_3{-}C{-}OO{-}H \\ | \\ CH_3 \end{array} \xrightarrow{-3H_2O} 2 \begin{array}{c} CH_3 \qquad CH_3 \\ | \qquad\quad | \\ CH_3{-}C{-}OO{-}C{-}CH_3 \\ \diagdown \qquad \diagup \\ OO \quad OO \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH_3{-}C{-}CH_3 \end{array}$$

подобно известному аналогичному превращению оксиалкильных гидроперекисей [122]:

$$x\,CH_3{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}{-}OO{-}H \xrightarrow{-x\,H_2O} \left[CH_3{-}\overset{\displaystyle H}{\overset{\diagup}{C}}{-}OO{-} \right]_x$$

Нами был поставлен опыт восстановления тяжелой перекиси изопропилового эфира, для чего 0,6 *г* ее обрабатывались концентрированным водным раствором 5 *г* KJ в присутствии ледяной уксусной кислоты. По прошествии 2 суток выделившийся иод связывался 1 *N* раствором гипосульфита, раствор насыщался содой и дважды экстрагировался эфиром. От экстракта после сушки его сульфатом отгонялся растворитель; остаток (0,3 *г*) представлял собой чуть желтоватую маслянистую приятно пахнущую жидкость, анализ которой дал следующие результаты: элементарный состав: С — 54,55%, Н — 10,35%; молекулярный вес, определенный криоскопическим методом в бензоле, $M = 131,3$. Для бис [α-оксиизопропилового] эфира

$$\begin{array}{c} CH_3 \diagdown \qquad\qquad \diagup CH_3 \\ C{-}O{-}C \\ CH_3 \diagup \ \ | \qquad\ \ | \ \diagdown CH_3 \\ OH \qquad OH \end{array}$$

образование которого следует ожидать в результате восстановления перекиси предполагаемого строения, вычислено: С — 53,7, Н—10,4%, $M = 134$.

Термическое разложение двухатомной перекиси и влияние на него веществ, тормозящих окисление

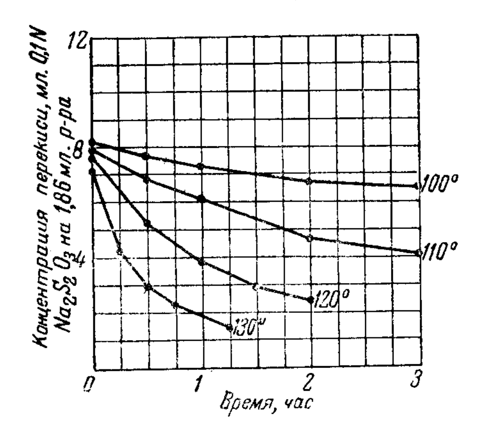
При нагреве тяжелая перекись изопропилового эфира распадается с разрушением перекисных групп.

Нами исследована кинетика теплового разложения перекиси в растворе декалина в интервале температур 100—130° С, характер образующихся при этом продуктов и влияние на этот процесс веществ, известных как отрицательные катализаторы автоокисления.

Для этих опытов применялась чистая тяжелая перекись, обладающая приведенными выше константами, непосредственно после получения ее в результате разгонки в вакууме очищенного от перекиси водорода и карбонильных соединений окисленного изопропилового эфира.

Отдельные порции по 20 *г* 2,2% (по весу) раствора тяжелой перекиси в очищенном декалине выдерживались в кварцевых пробирках диаметром 20 *мм* в масляной бане при требуемой температуре; одновременно при той же температуре в бане выдерживалась проба чистого декалина. Над поверхностью раствора и растворителя в пробирках в продолжение всего опыта пропускался из стеклянного капилляра слабый ток углекислоты для предотвращения окисления растворителя кислородом воздуха. Когда температура раствора достигала температуры бани, из него отбиралась с помощью пипетки на 2,7 *мл* первая проба, затем, по прошествии определенных промежутков времени, остальные. Такие же пробы отбирались из про-

бирки с чистым растворителем. Пробы в маленьких кварцевых пробирочках выдерживались сначала 2 мин. во льду, затем 25 мин. при комнатной температуре, после чего от них отбирались уже точно калиброванной пипеткой 1,85 *мл*, в которых определялось содержание активного кислорода иодометрическим методом. В полученные значения вводились поправки на способность растворителя в результате нагрева выделять иод из раствора иодистого калия (обычно ничтожные).



Фиг. 8. Влияние температуры на разложение перекиси изопропилового эфира $C_6H_{14}O_5$ в декалине.

Результаты исследования скорости разложения тяжелой перекиси изопропилового эфира в растворе декалина при температурах 100, 110, 120 и 130° С приведены на фиг. 8. Эти данные подвергались обычной математической обработке. Были вычислены константы скоростей по уравнениям реакций нулевого, первого и второго порядков для каждого промежутка времени при всех исследованных температурах. Ни в одном случае не было получено полного постоянства констант. Кажущийся порядок реакции лежит, повидимому, между первым и вторым.

Распад перекиси в данных условиях является таким образом, вероятно, сложным многоступенчатым процессом.

Средние значения констант скорости разложения перекиси, подсчитанные по формуле для мономолекулярных реакций, приведены в табл. 14.

Таблица 14

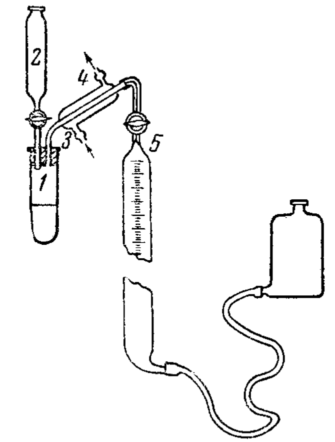
Зависимость скорости разложения тяжелой перекиси от температуры

K_{130}	K_{120}	K_{110}	K_{100}	Энергия активации кажущаяся, *кал* на моль
1,65	0,68	0,25	0,11	27 300

Растворы после разложения при всех исследованных температурах не дают реакции на перекись водорода.

Отмечено, что при 120 и 130° С разложение тяжелой перекиси в декалиновом растворе сопровождается выделением газов.

Для исследования этих газов и ознакомления с природой других продуктов, образуемых тяжелой перекисью при тепловом разложении, поставлен следующий опыт. Навеска в 0,50 *г* свежеприготовленной тяжелой перекиси в пробирке *1* специально построенного аппарата для разложения (фиг. 9) растворялась в 9,70 *г* чистого декалина. Эта пробирка, содержащая таким образом 10,2 *г* 4,9% раствора перекиси в декалине, закрывалась пробкой, снабженной воронкой *2* и трубкой *3*, соединяющейся через холодильник *4* с капилляром газовой бюретки *5*. Затем свободный объем пробирки наполнялся чистым азотом (пропусканием его из газовой бюретки *5* с выходом через открытый кран воронки *2*). Потом при закрытом кране воронки *2* и открытом кране газовой бюретки *5* (газовая бюретка была наполнена насыщенным водным раствором поваренной соли) пробирка *1* погружалась в подведенную снизу масляную баню, нагретую до 130°, и выдерживалась 4 часа при этой температуре; при этом через холодильник *4* непрерывно пропускалась холодная вода. Выделяемый разлагающейся перекисью газ, вытесняя соляной раствор, собирался в бюретке *5*.



Фиг. 9. Схема прибора для разложения перекисей.

1 — пробирка для разложения; *2* — воронка; *3* — соединительная трубка; *4* — холодильник; *5* — газовая бюретка.

По окончании разложения и охлаждения прибора газ из пробирки *1* вытеснялся дестиллированной водой, вводимой через воронку *2*, в газовую бюретку *5*, где подвергался анализу. Жидкость из *1* переливалась в делительную воронку и энергично встряхивалась; нижний водный слой сливался в мерную колбочку и доводился разбавлением дестиллированной водой до 25 *мл*.

Анализ полученного газа (общий объем его 56 *мл*) по Гемпелю приведен в табл. 15.

Водный раствор, содержащий растворимые в воде продукты разложения, имел кислую реакцию и при испытании с раствором иодистого калия фуксинсернистой кислотой показал отсутствие перекисных соединений и альдегидов. Качественные реакции на кетоны (с нитропруссидом натрия) и на спирты (с диазобензолсульфокислотой) положительны. Присутствие муравьиной кислоты доказано образованием с раствором сулемы не растворимого в разбавленной соляной кислоте осадка. На наличие уксусной кислоты указывают цветная реакция полученной калиевой соли с $FeCl_3$ и появление уксусноэтилового эфира при обработке остатка после выпаривания нейтрализованного раствора этиловым спиртом и серной кислотой. 15 *мл* нейтрализованного водного раствора продуктов разложения загружались в миниатюрный аппарат для перегонки, снабженный дефлегматором, и $^1/_3$ объема этого раствора отгонялась в пробирку, содержащую 1 *мл* воды (применялся длинный алонж, конец которого опускался в воду приемника). К части полученного дестиллата добавлялись 6 *мл* 2% раствора *п*-нитрофенилгидразина в 50% уксусной кислоте.

Сразу же выпавший обильный осадок гидразона после двухкратной перекристаллизации из этилового спирта и двухкратной из петролейного эфира имел т-ру плавл. 146° С. Проба смешения с при-

Таблица 15

Состав продуктов термического разложения тяжелой перекиси в растворе декалина

	Продукты распада	Найденные количества			
		мл	объемн. %	*мг*	вес. %
Состав выделившегося газа	CO_2	6,0	10,4	19,2	3,8
	C_nH_{2n}	0,4	0,7	0,8 (на этилен)	0,2
	O_2	4,2	7,4	10,0	2,0
	CO	0,4	0,7	0,8	0,2
	H_2	4,5	8,0	0,7	0,1
	Газообразные насыщенные углеводороды (в пересчете на этан)	5,5	9,8	12,4 (на этан)	2,5
Продукты, найденные в водной вытяжке из декалинового раствора	Ацетон	—	—	27,0	5,4
	Органические кислоты (в пересчете на уксусную)	—	—	34,6	6,9
	Спирты связанные (в пересчете на изопропиловый)	—	—	17,0	3,5
Продукты, оставшиеся в декалиновом растворе	Смолистые вещества	—	—	103,0	18,8

готовленным чистым *п*-нитрофенилгидразоном ацетона (т-ра плавл. 149° С) плавилась при 147° С.

Таким образом, в водном растворе продуктов разложения тяжелой перекиси изопропилового эфира доказано присутствие ацетона. Количество его, найденное в новой пробе этого раствора с помощью солянокислого гидроксиламина, равнялось 27 *мг*; содержание свободных органических кислот, определенное титрованием 0,1 *N* раствором NaOH, отвечает 17,6 *мг* уксусной кислоты на взятую навеску тяжелой перекиси; количество связанных кислот, найденное омылением пробы водного раствора, соответствует 17,0 *мг* уксусной кислоты.

Как показывают приведенные результаты, тяжелая перекись изопропилового эфира в растворе декалина разлагается при 130° С с образованием углекислоты, кислорода, водорода, газообразных мета-

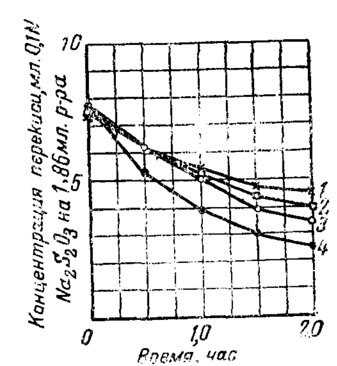
новых углеводородов и жидких продуктов [1], главным образом ацетона, муравьиной и уксусной кислот и смолистых веществ.

Для исследования поведения тяжелой перекиси при более высокой температуре небольшое количество ее на стеклянной палочке вносилось в пламя газовой горелки; перекись сгорала при этом мгновенно со вспышкой, без взрыва.

2 *г* чистой свежеприготовленной тяжелой перекиси испытывались на чувствительность к удару. При сбрасывании на отдельные навески ее груза в 10 *кг* с высоты 250 *см* получено 100% взрывов.

Влияние негативных катализаторов автоокисления на термическое разложение тяжелой перекиси изопропилового эфира изучалось в декалиновом растворе при 120° С в той же аппаратуре, которая применялась при исследовании скорости распада чистой перекиси. Методика отбора проб и их анализа также сохранялась прежней.

Испытуемые ингибиторы (в количестве 1 моль на 25 молей разлагаемой перекиси) растворялись в декалине, содержащем 2,2% перекиси изопропилового эфира.



Фиг. 10. *Разложение перекиси изопропилового эфира в присутствии ингибитора окисления.*

1 — гидрохинон (1 : 25); *2* — фенил-*п*-аминофенол; *3* — α-нафтол (1 : 25); *4* — без добавок.

Полученные растворы выдерживались в кварцевых пробирках в термостате при 120° С. Степень распада перекиси с течением времени контролировалась иодометрическим измерением содержания активного кислорода в испытуемых растворах. Параллельно ставился контрольный опыт разложения декалинового раствора чистой перекиси (без добавок) при 120°. Кроме того, в отдельной пробирке выдерживался при температуре опыта раствор изучаемого катализатора в декалине (в отсутствии перекиси). В этом растворе периодически определялось содержание активного кислорода для выяснения поправки на способность катализатора реагировать с иодистым водородом и влияние его на окисление декалина кислородом воздуха, для испытанных нами ингибиторов, как оказалось, чрезвычайно незначительной.

Результаты опытов приведены на фиг. 10. Они показывают, что исследованные добавки — гидрохинон, α-нафтол и фенил-*п*-аминофенол — несколько тормозят термический распад тяжелой перекиси изопропилового эфира. В наибольшей степени задерживает разложение перекиси гидрохинон, наименее активен α-нафтол.

---

[1] В этих опытах не все продукты разложения перекиси были количественно учтены. Так, например, в условиях опыта не могла быть определена вода, которая, несомненно, должна была образоваться при распаде. Некоторое количество продуктов разложения перекиси (помимо смолистых веществ) осталось, повидимому, в декалиновом растворе, который после экстракции его водой имел кислотное число 0,33 и число омыления 2,04 (в *мг* KOH на 1 *г* раствора) и давал положительные качественные реакции на кетоны и спирты.

Гидролитическое разложение двухатомной перекиси

Для исследования действия воды на тяжелую перекись изопропилового эфира 0,24 *г* перекиси в мерной колбочке на 25 *мл* обрабатывались 15 *мл* дестиллированной воды и после наступившего смешения объем доводился дестиллированной водой до 25 *мл*. Пробы, отбиравшиеся через день, показывали при испытании с раствором иодистого калия присутствие перекисей и резко положительную реакцию на перекись водорода с хромовой кислотой и этиловым эфиром.

Исследование раствора, предпринятое через 10 дней, показало, что он содержит ацетон: при обработке части его *п*-нитрофенилгидразином был получен гидразон с т-рой плавл. (после одной перекристаллизации из спирта и одной из петролейного эфира) 145°; проба смешения с синтезированным *п*-нитрофенилгидразоном ацетона (т-ра плавл. 149°) имела т-ру плавл. 146,5° С.

Количественное определение в водном растворе ацетона с помощью раствора солянокислого гидроксиламина дало содержание его 0,138 *г* на взятую навеску тяжелой перекиси. Перекиси водорода иодометрически найдено 0,087 *г* на навеску перекиси.

Полученные данные показывают, что тяжелая перекись изопропилового эфира гидролитически расщепляется водой с образованием ацетона и перекиси водорода согласно уравнению:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!\underset{\underset{\underset{H}{|}}{\underset{O}{O}}}{\overset{|}{C}}\!-\!O\!-\!\underset{\underset{\underset{H}{|}}{\underset{O}{O}}}{\overset{|}{C}}\!<\!\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} + H_2O = 2\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CO + 2\,H_2O_2$$

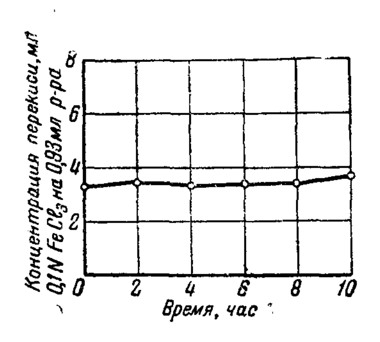
Приведенные результаты количественного определения ацетона дали 82% от величины, которая должна была получиться, если принять, что перекись гидролизована полностью.

Влияние отрицательных катализаторов окисления на скорость образования двухатомной перекиси изопропилового эфира

Для исследования действия негативных катализаторов окисления на образование перекиси при окислении изопропилового эфира применялся прибор, представляющий собой цилиндрический кварцевый сосуд длиной 325 *мм*, диаметром 20 *мм* с пришлифованным к нему длинным змеевиковым стеклянным обратным холодильником; в нижнюю часть прибора впаяна трубка для подвода окисляющего газа (фиг. 4 на стр. 98).

Несколько таких приборов, содержащих по 15 *г* 0,1% раствора испытуемых катализаторов в изопропиловом эфире, помещалось в воздушный термостат при 50° С, где при облучении светом ртутной лампы через них пропускался очень слабый ток кислорода со скоростью 1 *мл/мин*[1]. Параллельно всегда ставилось контрольное окисление чистого эфира в том же термостате.

Скорость образования перекиси во всех приборах контролировалась путем отбора из них через каждые 10 час. проб, в которых иодометрически определялся активный кислород.

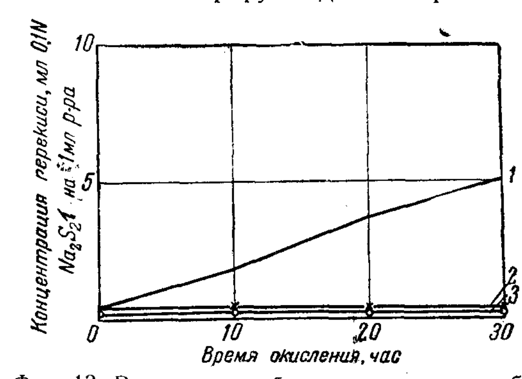


Фиг. 11. Поведение перекиси изопропилового эфира в растворе при барботировании CO_2 и облучении ультрафиолетовым светом.

Фиг. 12. Влияние ингибиторов на скорость образования перекиси изопропилового эфира.
1 — без добавки; *2* — с 0,1% α-нафтола.

Проверка способности тяжелой перекиси изопропилового эфира разлагаться в разбавленном растворе при 50° С под действием ультрафиолетового света показала, как это иллюстрируют данные фиг. 11, что перекись в этих условиях сохраняет устойчивость.

Результаты, приведенные на фиг. 12 и 13, показывают, что испытанные вещества, известные как ингибиторы автоокисления органических соединений (α-нафтол, гидрохинон и фенил-*п*-аминофенол), добавленные в количестве 0,1%, полностью прекращают образование перекиси при автоокислении изопропилового эфира в примененных нами условиях.



Фиг. 13. Влияние ингибитора на скорость образования перекиси изопропилового эфира.
1 — без добавок; *2* — с 0,1% гидрохинона; *3* — с 0,1% фенил-*п*-аминофенола.

Сопоставление этих данных с приведенными выше результатами действия тех же ингибиторов на реакцию теплового разложения тяжелой перекиси изопропилового эфира приводит к выводу, что

[1] Потери эфира от испарения в этих условиях весьма незначительны: они не превышают 2%, как показал специально поставленный опыт 10-часового барботирования в таком приборе 15 *г* изопропилового эфира углекислым газом при тех же скорости и температуре.

исследованные добавки тормозят обе основные промежуточные реакции автоокисления эфира — образование и распад перекиси — и более энергично первую из них, что свойственно, как было показано нами ранее [198, 204, см. также 234], наиболее активным ингибиторам автоокислительных процессов в целом.

Одноатомная перекись изопропилового эфира

Как показали наши наблюдения, при автоокислении изопропилового эфира вместе с тяжелой перекисью образуется также некоторое количество легкой перекиси, перегоняющейся при 18—20° С при 1 *мм* рт. ст. и собирающейся в виде бесцветной подвижной жидкости в приемнике при откачке в вакууме остатка от перегонки окисленного изопропилового эфира.

Она появлялась не во всех опытах окисления эфира. Отсутствие этого вещества в количестве, достаточном для детального анализа, не позволило исследовать его подробно. Удалось только испытать его на некоторые качественные реакции и определить содержание активного кислорода. Эта жидкость имеет резкий запах, свойственный перекисным соединениям (не пахнет изопропиловым эфиром), и дает характерные для перекисей реакции, интенсивно (но не сразу) выделяя иод из раствора иодистого калия и окисляя раствор титановой кислоты; реакция на перекись водорода с хромовой кислотой отрицательна. Содержание активного кислорода отвечает расходу 15,6 *мл* 0,1 N раствора $FeCl_3$ на 0,1 *г* перекиси при станнометрическом определении.

Можно предположить, что это вещество представляет собой одноатомную перекись, появляющуюся при присоединении одной молекулы кислорода к молекуле изопропилового эфира и имеющую строение

$$(CH_3)_2C(O{-}O{-}H){-}O{-}CH(CH_3)_2$$

($M = 134$; содержание активного кислорода 20 *мл* 0,1 N раствора $FeCl_3$ на миллимоль вещества), которая затем в ходе окислительного процесса переходит в результате присоединения второй молекулы кислорода в двухатомную гидроперекись, согласно схеме:

$$(CH_3)_2CH{-}O{-}CH(CH_3)_2 + O_2 \longrightarrow (CH_3)_2C(OO{-}H){-}O{-}CH(CH_3)_2 + O_2 \longrightarrow (CH_3)_2C(OO{-}H){-}O{-}C(OO{-}H)(CH_3)_2$$

Найденное экспериментально в легкой перекиси содержание активного кислорода, отнесенное к молекулярному весу 134, соответствует 20,9 *мл* 0,1 N раствора $FeCl_3$ — величине, близкой к требуемой теорией для гидроперекиси предположенного строения.

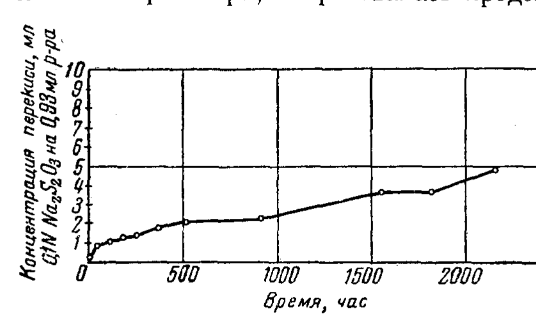
Зависимость между условиями окисления изопропилового эфира и составом появляющихся в нем перекисных соединений

Для определения влияния условий автоокисления изопропилового эфира на состав образующихся перекисей, в частности, для проверки предположения, не отличается ли характер таковых при окислении, форсированном ультрафиолетовым светом от перекисей, возникающих в естественных условиях старения эфира, были поставлены опыты окисления эфира в следующих условиях:

1. 200 *г* очищенного изопропилового эфира в описанном выше приборе (кварцевая колба с обратным холодильником) окислялись, как и раньше, барботированием кислородом со скоростью 5 *мл/мин* при 50° С, без освещения ультрафиолетовыми лучами, а на рассеянном дневном свете. Для накопления количества перекисных соединений, отвечающего расходу 4,4 *мл* 0,1 N раствора $Na_2S_2O_3$ на 1 *мл* раствора, потребовалась продолжительность окисления 152 часа. Данные о скорости образования перекисей в этих условиях приведены на фиг. 14.

Фиг. 14. Окисление изопропилового эфира без облучения.

2. 540 *г* очищенного изопропилового эфира в широкой стеклянной бутыли (эфир занимал около $^1/_3$ объема) были выставлены на 90 суток (точнее на 2158 час., с 4/VII по 1/X 1940 г.) на открытом воздухе на полке, укрепленной на уровне окна второго этажа внешней южной стены здания лаборатории. Горлышко бутыли прикрывалось пришлифованной стеклянной пробкой и сверху накрывалось перевернутым стаканом для защиты от дождя. Бутыль с эфиром освещалась бóльшую часть дня прямыми солнечными лучами. Вначале через каждые 2 суток, затем реже, бутыль открывалась для отбора проб (по 1 *мл*), в которых определялся активный кислород. Результаты, иллюстрирующие ход автоокисления эфира во времени, изображены на фиг. 15.



Фиг. 15. Автоокисление изопропилового эфира на солнечном свету.

Окисленный эфир, полученный в результате обоих опытов, давал реакцию на перекисные соединения, в том числе на перекись водорода, и освобождался от последней промывкой водой.

Остаток после отгонки эфира в вакууме от продукта первого опыта (окисление эфира при 50° без облучения) и откачки в течение 1,5 часа при 30° и 1 *мм* рт. ст. по виду не отличался от соответствующих продуктов, получавшихся нами при окислении эфира в прежних условиях (легкой перекиси в дестиллате не получено). $d_4^{20} = 1{,}055$; $n_D^{20} = 1{,}4380$; мол. вес, определенный криоскопическим путем в бензоле, — 169; содержание активного кислорода отвечает расходу 38,3 *мл* 0,1 *N* раствора $FeCl_3$ на миллимоль (станнометрическим методом). Он легко растворяется в органических растворителях и смешивается с водой, гидролитически разлагаясь ею на перекись водорода и ацетон (количественно определены и охарактеризованы как выше: H_2O_2 — качественной реакцией с хромовой кислотой, ацетон — температурой плавления *п*-нитрофенилгидразона и пробой смешения с синтетически полученным *п*-нитрофенилгидразоном ацетона).

Эти данные показывают, что при окислении изопропилового эфира при 50° С без облучения ультрафиолетовым светом в качестве главного продукта образуется также тяжелая двухатомная гидроперекись

$$(CH_3)_2C(OOH)-O-C(OOH)(CH_3)_2$$

и таким образом влияние ультрафиолетового света, ускоряя окислительный процесс, не меняет характера первоначальной реакции окисления эфира и образующейся при этом перекиси.

Окисленный изопропиловый эфир, полученный в результате второго опыта (окисление на открытом воздухе), отличался тем, что его долго не удавалось отмыть от перекиси водорода.

После вакуумной разгонки осталась бесцветная прозрачная жидкость, которая откачивалась в течение 1,5 часа при 30° С и 1 *мм* рт. ст. (перекиси в дестиллате не было получено) и непосредственно после этого исследовалась (выход 5,06 *г*). Она интенсивно выделяла иод из раствора KJ. Коэфициент рефракции ее оказался тем же, что у двухатомной перекиси изопропилового эфира ($n_D^{20} = 1{,}4368$), остальные же физические, а также химические свойства резко отличались. Она обладала меньшим удельным весом ($d_4^{20} = 0{,}947$) и молекулярным весом (при криоскопическом определении в бензоле $M = 149$), значительно более низким содержанием активного кислорода (10,5 *мл* 0,1 *N* раствора $FeCl_3$ на 0,1 *г* или 15,8 *мл* на миллимоль вещества), не смешивалась с водой и в пламени горелки сгорала спокойно, без вспышки, сначала синеватым, затем коптящим пламенем. Полученная жидкость давала положительную реакцию на перекись водорода с хромовой кислотой, что связано, повидимому, со способностью ее легко отщеплять перекись водорода.

При обработке навески в 0,22 *г* водой перекись в ней не растворилась, а всплыла на поверхность в виде маслянистого слоя; ацетон в водном растворе не обнаружен.

На основании данных определения активного кислорода и молекулярного веса следует полагать, что полученное соединение является одноатомной перекисью (возможно содержащей примеси неперекисного характера). Можно предположить, что она представляет собой соединение, обладающее строением

$$(CH_3)_2C(OOH)-O-C(OH)(CH_3)_2$$

($M = 150$; содержание активного кислорода отвечает расходу 20 *мл* 0,1 *N* раствора $FeCl_3$ на миллимоль), являющееся продуктом частичного разложения двухатомной перекиси изопропилового эфира в разбавленном растворе, которому она могла подвергнуться при длительном стоянии на солнечном свету.

Проведенное исследование образования и свойств перекисных соединений изопропилового эфира позволяет сделать следующие выводы.

1. Применением освещения ультрафиолетовым светом значительно ускоряется автоокисление изопропилового эфира при одновременном сохранении и накоплении в нем перекисей.

Состав образующихся при этом перекисных соединений идентичен таковому в эфире, окисленном при тех же условиях без облучения, но отличается от характера перекисей, присутствующих в эфире после трехмесячного стояния на открытом воздухе на солнечном свету; последние представляют собой, повидимому, продукты частичного превращения первоначально образующейся перекиси.

2. Начальная стадия автоокисления эфира сопровождается образованием двухатомной гидроперекиси

$$(CH_3)_2C(OOH)-O-C(OOH)(CH_3)_2$$

являющейся главным продуктом реакции.

При этом в качестве промежуточного продукта возникает одноатомная гидроперекись

$$
\begin{array}{c}
CH_3 \\
| \\
CH_3{-}C{-}OO{-}H \\
| \\
O \\
| \\
CH_3{-}CH \\
| \\
CH_3
\end{array}
$$

Перекись водорода, ацетон, органические кислоты и другие кислородные соединения, присутствующие в окисленном эфире, есть основания рассматривать как продукты превращения двухатомной гидроперекиси.

Последняя, будучи довольно устойчивой в чистом (концентрированном) состоянии на холоду (от —10 до —20° С), уже при комнатной температуре постепенно переходит в кристаллическую не растворимую в воде триизопропилиденовую перекись[1].

3. В разбавленном растворе (декалина) двухатомная гидроперекись изопропилового эфира выдерживает нагревание: при 100° она разрушается еще медленно. Тепловой распад ее в декалиновом растворе в атмосфере азота при 130° сопровождается образованием CO_2, O_2, H_2, газообразных метановых углеводородов, ацетона, низших алифатических кислот (в том числе муравьиной кислоты), спиртов и смолистых веществ.

При обработке водой двухатомная гидроперекись почти количественно гидролизуется с образованием H_2O_2 и ацетона.

4. Гидрохинон, фенил-*п*-аминофенол и α-нафтол — вещества, известные как отрицательные катализаторы окисления, — чрезвычайно энергично задерживают образование перекиси изопропилового эфира и в несколько меньшей степени реакцию ее теплового разложения.

---

[1] Окисление изопропилового эфира в жидкой фазе исследовали позже нас Рихе и Кох [205] без применения облучения ультрафиолетовым светом. При этом из промежуточных продуктов перекисного характера им удалось выделить только триизопропилиденовую перекись. Возникающие в первую очередь одноатомная и двухатомная гидроперекиси, выделенные нами в чистом виде, этими авторами не были изолированы; лишь в приводимой ими схеме механизма окислительного процесса обе гидроперекиси упомянуты как вероятные первично образующиеся продукты реакции.

Глава IV

НАПРАВЛЕНИЕ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ РЕАКЦИЙ АВТООКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ И ПРОСТЫХ ЭФИРОВ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

НАПРАВЛЕНИЕ ПЕРВОНАЧАЛЬНОГО ДЕЙСТВИЯ КИСЛОРОДА

Для понимания сложного комплекса превращений, претерпеваемых углеводородами в процессе их автоокисления, необходимо в первую очередь получить ясное представление о направлении первоначального действия молекулярного кислорода на углеводороды различного строения, т. е. установить, какие наиболее уязвимые участки углеводородной молекулы атакуются кислородом в самой начальной стадии процесса.

Несомненный интерес представляет также выяснение направления реакций дальнейшего взаимодействия с кислородом тех кислородных производных углеводородов (перекисей, спиртов, простых и сложных эфиров, карбонильных и карбоксильных соединений), которые образуются в ходе окислительного процесса.

Наиболее надежный путь разрешения этих задач — определение структуры первоначальных промежуточных продуктов реакции, образующихся в самой ранней ее стадии, еще не осложненной сколько-нибудь значительным нарушением целости углеродного скелета исходного вещества. Согласно современным представлениям о химизме автоокислительных процессов, базирующихся на теории Баха — Энглера, таковыми являются перекисные соединения, возникающие в результате присоединения молекулярного кислорода к молекуле окисляемого тела.

Между тем число известных первоначально образующихся перекисей углеводородов и их кислородных производных было до последнего времени невелико, что объясняется трудностями, стоящими на пути к их выделению. Последние обусловлены двумя противоположно действующими факторами:

1) значительной (в большинстве случаев) энергией активации первичной реакции взаимодействия кислорода с углеводородом, требующей для своего начала подвода большего или меньшего количества тепла извне (нагревания);

2) термической неустойчивостью и связанным с этим кратким

периодом жизни в условиях повышенной температуры образующихся в ходе этой реакции перекисей.

Частичное преодоление этих затруднений было достигнуто выбором исходных веществ, известных своей легкой окисляемостью и отличающихся сравнительно высоким молекулярным весом, что позволило вести процесс окисления в жидкой фазе при относительно низкой температуре.

Дальнейшие успехи в этом направлении дало применение метода окисления под действием ультрафиолетового света, который позволяет снизить температуру реакции и, как было показано нами на примере декалина и изопропилового эфира, не меняет направления окислительного процесса. С помощью этого метода, оказавшегося весьма эффективным, удалось впервые получить ряд новых перекисных соединений.

В результате к настоящему времени известны 19 индивидуальных перекисных производных углеводородов с точно установленным строением и 3 перекиси простых эфиров, являющиеся первоначальными (могущими быть изолированными с помощью обычных химических приемов) продуктами автоокисления этих веществ.

Эти перекисные соединения, полученные в результате действия молекулярного кислорода на соответствующие углеводороды и простые эфиры в жидкой фазе, обладают следующей структурой и свойствами.

Сводка данных о строении известных перекисных производных углеводородов и простых эфиров

Перекиси алкановых углеводородов

1. Перекись 2,7-диметилоктана одноатомная (2,7-диметилоктангидропероксид-2) получена Ивановым, Савиновой и Жаховской [223]

```
        CH3
        |
  CH3—C—OO—H
        |
        CH2
        |
        CH2
        |
        CH2
        |
        CH2
        |
  CH3—CH
        |
        CH3
```

фотоокислением 2,7-диметилоктана при 70—88°. Элементарный анализ, определение молекулярного веса, активного кислорода и качественные реакции подтверждают формулу $C_{10}H_{22}O_2$ и присутствие одной гидроперекисной группы.

Положение последней доказано образованием ацетона при каталитическом разложении перекиси с помощью $FeSO_4$. Константы перекиси: т-ра кип.$_{0,007}$ = 49,5°; d_4^{20} = 0,8853; n_D^{20} = 1,4360; MR_D найденная = 51,47; MR_D вычисленная = 52,09.

2. Перекись 2,7-диметилоктана двухатомная (2,7-диметилоктандигидропероксид-2,3)

```
        CH3
        |
  CH3—C—OO—H
        |
        CH—OO—H
        |
        CH2
        |
        CH2
        |
        CH2
        |
  CH3—CH
        |
        CH3
```

получена Ивановым, Савиновой и Жаховской [223] фотоокислением 2,7-диметилоктана при 85—88°. Элементарный анализ, результаты определения молекулярного веса, активного кислорода и качественные реакции подтверждают формулу $C_{10}H_{22}O_4$ и присутствие двух гидроперекисных групп. Структура доказана образованием ацетона и δ-метилкапроновой кислоты при разложении под действием сернокислой соли закиси железа.

Константы перекиси: не перегоняется без разложения; d_4^{20} = = 1,010; n_D^{20} = 1,4581; MR_D найденная = 55,74; MR_D вычисленная = 55,81.

Перекиси циклоалканов

3. Перекись метилциклогексана (1-метилциклогексангидропероксид-1)

```
   CH3
   |
   C—OO—H
  / \
 |   |
 |   |
  \ /
```

получена Ивановым и Савиновой [224] фотоокислением метилциклогексана при 80°. Элементарный анализ, определение молекулярного веса, активного кислорода и качественные реакции подтверждают формулу $C_7H_{14}O_2$ и присутствие одной гидроперекисной группы. Положение последней доказано образованием при восстановлении алкоголя 1-метилциклогексáнола-1.

Константы перекиси: т-ра кип.$_{0,1}$ = 53°; d_4^{20} = 0,9961; n_D^{20} = = 1,4642; MR_D найденная = 36,038; MR_D вычисленная = 36,041.

4. Перекись декалина (*транс*-декагидронафталингидропероксид-9) [structural formula: decalin ring with OO—H] получена Ивановым и Савиновой [170] фотоокислением *транс*-декалина и смеси обоих изомеров декалина при 70°. Элементарный анализ, определение молекулярного веса, активного кислорода и качественные реакции подтверждают формулу $C_{10}H_{18}O_2$ и присутствие одной гидроперекисной группы. Структура доказана образованием при восстановлении *транс*-декалола-9.

Константы перекиси: т-ра плавл. = 96,5°; т-ра кип. $_{1,2}$ = 103°; d_4 = 1,15; N_g = 1,570 (Na); $N_m \approx N_p$ = 1,550 (Na).

Перекиси нафтеново-ароматических углеводородов

5. Перекись индана (гидринденгидропероксид-1) [structural formula: indane ring with CH—OO—H] получена Гоком и Лангом [166] фотоокислением индана. Элементарный анализ и определение молекулярного веса подтверждают формулу $C_9H_{10}O_2$, качественные реакции — наличие гидроперекисной группы. Строение доказано образованием при каталитическом разложении α-инданона.

Константы перекиси: т-ра кип. $_{0,04}$ = 74—75°; d_4^{20} = 1,15051; n_D^{20} = 1,56214.

6. Перекись тетралина (тетрагидронафталингидропероксид-1) [structural formula: tetralin ring with CH—OO—H] получена Гартманом и Зейбертом [160] и одновременно Гоком и Зюземиль [58] автоокислением тетралина. Элементарный анализ, определение молекулярного веса, активного кислорода и качественные реакции подтверждают формулу $C_{10}H_{12}O_2$ и присутствие одной гидроперекисной группы. Структура доказана образованием при восстановлении α-тетралола, а при разложении α-тетралона.

Т-ра плавл. перекиси 56°.

7. Перекись октогидроантрацена (октогидроантраценгидропероксид-1) [structural formula: octahydroanthracene ring with CH—OO-H] получена Гоком и Лангом [167] автоокислением октогидроантрацена при 75°. Данные элементарного анализа и качественные реакции (способность образовывать натриевую соль) отвечают формуле $C_{14}H_{18}O_2$ и присутствию одной гидроперекисной группы.

Строение доказано переводом перекиси путем восстановления в октогидроантраценол-1 и при каталитическом разложении в октогидроантраценон-1.

Т-ра плавл. перекиси 88°.

Перекиси ароматических углеводородов

8. Перекись *п*-ксилола (*п*-толилметангидропероксид) получена Гоком и Лангом [168] фотоокислением *п*-ксилола при 60°. [structural formula: H_2C—OO—H on benzene ring with CH_3]

Элементарный анализ и определение молекулярного веса подтверждают формулу $C_8H_{10}O_2$, качественные реакции — наличие гидроперекисной группы. Положение последней доказано образованием при восстановлении *п*-толилкарбинола, а при разложении в присутствии раствора NaOH — толуилового альдегида.

Константы перекиси: т-ра плавл. = 2°; т-ра кип. $_{0,05}$ = 51°; d_4^{20} = 1,072; n_D^{20} = 1,5322.

9. Перекись этилбензола (1-фенилэтангидропероксид-1) [structural formula: CH_3—HC—OO—H on benzene ring] получена Гоком и Лангом [168] фотоокислением э илбензола при 60—75°. Результаты элементарного анализа и определения молекулярного веса подтверждают формулу $C_8H_{10}O_2$, качественные реакции — наличие гидроперекисной группы. Положение последней доказано образованием при каталитическом разложении с помощью $FeSO_4$ ацетофенона.

Константы перекиси: т-ра кип. $_{0,05}$ = 45°; d_4^{20} = 1,075; n_D^{20} = = 1,52695.

10. Перекись изопропилбензола (2-фенилпропангидропероксид-2) [structural formula: benzene ring—C(CH_3)(CH_3)—OO—H] получена Плетневой и Ивановым термическим окислением[1], а также Гоком и Лангом фотоокислением [157] изопропилбензола при 82—85°. Элементарный анализ, данные определения молекулярного веса и активного кислорода и качественные реакции подтверждают формулу $C_9H_{12}O_2$ и наличие гидроперекисной группы. Структура доказана образованием при кипячении с разбавленной серной кислотой фенола и ацетона [157] и при каталитическом разложении с помощью $FeSO_4$ — ацетофенона[1].

Константы перекиси: т-ра кип. $_{0,1}$ = 53°; d_4^{20} = 1,063 (1,062); n_D^{20} = 1,5233 (1,5242).

---

[1] Работа выполнена в начале 1946 г. в ЦИАТИМ.

11. Перекись *н*-бутилбензола (1-фенилбутангидропероксид-1) получена Ивановым, Савиновой и Жаховской фотоокислением *н*-бутилбензола при 80°. Элементарный анализ, данные определения молекулярного веса и активного кислорода и качественные реакции подтверждают формулу $C_{10}H_{14}O_2$ и присутствие гидроперекисной группы.

CH_3
CH_2
CH_2
$HC—OO—H$
C_6H_5

Положение последней доказано образованием бензальдегида при разложении перекиси с помощью $FeSO_4$.

Константы перекиси: т-ра кип.$_{0,006}$ 56°; $d_4^{20} = 1{,}016$; $n_D^{20} = 1{,}5103$; найденная $MR_D = 48{,}94$; вычисленная $MR_D = 48{,}49$.

12. Перекись вторичного бутилбензола (2-фенилбутангидропероксид-2)

CH_3
CH_2
$CH_3—C—OO—H$
C_6H_5

получена Ивановым, Савиновой и Жаховской [226] фотоокислением вторичного бутилбензола при 85°. Элементарный анализ, данные определения молекулярного веса и активного кислорода и качественные реакции подтверждают формулу $C_{10}H_{14}O_2$ и наличие гидроперекисной группы. Положение последней доказано образованием при разложении с помощью $FeSO_4$ ацетофенона.

Константы перекиси: т-ра кип. $_{0,006}$ 49°; $d_4^{20} = 1{,}0431$; $n_D^{20} = 1{,}5208$; найденная $MR_D = 48{,}42$; вычисленная $MR_D = 48{,}49$.

13. Перекись *п*-цимола (*п*-изопропилфенилметангидропероксид)

$H_2C—OO—H$
C_6H_4
$H_3C—HC—CH_3$

получена Гельбергером с сотрудниками [162] автоокислением *п*-цимола при 60°. Элементарный анализ подтверждает формулу $C_{10}H_{14}O_2$. Качественные реакции (образование натриевой соли) указывают на присутствие гидроперекисной группы. Положение последней установлено образованием при гидролизе перекиси куминового альдегида:

$C(=O)H$
C_6H_4
$H_3C—CH—CH_3$

Константы перекиси не были определены.

14. Перекись дифенилметана (дифенилметангидропероксид) получена Гоком и Лангом [157] фотоокислением дифенилметана при 65°. Результаты элементарного анализа отвечают формуле $C_{13}H_{12}O_2$.

C_6H_5
$H—C—OO—H$
C_6H_5

Качественные реакции подтверждают присутствие гидроперекисной группы. Структура доказана образованием спирта-бензгидрола при восстановлении и бензальдегида при расщеплении перекиси под действием кислоты. Т-ра плавл. перекиси 51°.

Перекиси алкеновых углеводородов

15. Перекись *α*-гексена (*н*-гексен-1-гидропероксид-3)

CH_2
$\|$
CH
$HC—OO—H$
CH_2
CH_2
CH_3

получена Гоком и Нейвиртом [161] автоокислением *н*-гексена-1 при 40°. Молекулярный вес: найденный 120, вычисленный 116. Строение подтверждено восстановлением в алкоголь *н*-гексен-1-ол-3, охарактеризованный основными константами, данными элементарного анализа, определения молекулярного веса и количества присоединенного брома.

Константы перекиси: т-ра кип.$_{0,2}$ = 35°; $d_4^{20} = 0{,}9527$; $n_D^{20} = 1{,}459$.

Перекиси циклоалкеновых углеводородов

16. Перекись циклопентена (циклопентен-1-гидропероксид-3)

HC—OO—H

получена Григе, Пильцем и Флигаром [152] фотоокислением циклопентена при 18—28°. Элементарный анализ, определение активного кислорода (с помощью тетраацетата свинца) и качественные реакции отвечают формуле $C_5H_8O_2$ и присутствию гидроперекисной группы. Строение доказано получением в результате восстановления ненасыщенного алкоголя Δ^2-циклопентенола.

Т-ра кип. перекиси $_{0,01}$ = 35°.

17. Перекись циклогексена (циклогексен-1-гидропероксид-3) получена Гоком и Шрадером [60] (и независимо от них Григе [152]) автоокислением циклогексена при 30—35°.

HC—OO—H

Элементарный анализ, определение молекулярного веса, активного кислорода, активного водорода (по Чугаеву и Церевитинову) и качественные реакции подтверждают формулу $C_6H_{10}O_2$ и присутствие одной гидроперекисной группы. Количество присоединенного брома отвечает наличию одной двойной связи (95% теории). Положение гидроперекисной группы доказано получением в результате восстановления перекиси спирта циклогексен-1-ол-3- и другими путями.

Константы перекиси: т-ра кип.$_{0,3}$ = 50—52°; d_4^{20} = 1,0575 (1,0588).

18. Перекись метилциклогексена (1-метилциклогексен-1-гидропероксид-6)

CH_3

H—OO—CH

получена Григе, Пильцем и Флигаром [152] фотоокислением 1-метилциклогексена-1 при 30—35°. Элементарный анализ, определение активного кислорода и качественные реакции подтверждают формулу $C_7H_{12}O_2$ и присутствие одной гидроперекисной группы. Положение последней доказано образованием при восстановлении ненасыщенного алкоголя 1-метилциклогексен-1-ол-6.

Т-ра кип.$_{0,01}$ перекиси 47—51°.

19. Перекись *п*-ментена-3 (*п*-ментен-3-гидропероксид-2) получена Гоком и Лангом [132] фотоокислением *п*-ментена-3 при 50°.

CH_3

CH—OO—H

H_3C—CH—CH_3

Элементарный анализ, содержание активного водорода (по Чугаеву и Церевитинову) и качественные реакции отвечают формуле $C_{10}H_{18}O_2$ и присутствию гидроперекисной группы. Структура доказана образованием при восстановлении ненасыщенного алкоголя *п*-ментен-3-ол-2.

CH_3

CH - OH

H_3C—CH—CH_3

Константы перекиси: т-ра кип.$_{0,05}$ = 57,5°; d_4^{20} = 0,9601; n_D^{20} = 1,47812.

Перекиси простых алифатических эфиров

20. Перекись диэтилового эфира (α-гидропероксидиэтиловый эфир) синтезирована Рихе [193] методом, доказывающим ее строение.

CH_3
|
HC—OO—H
|
O
|
CH_2
|
CH_3

Им же установлена близость ее свойств, реакций и идентичность продуктов гидролиза, термического и каталитического разложения таковым перекиси, выделенной в результате автоокисления диэтилового эфира.

21. Перекись диизопропилового эфира одноатомная (α-гидропероксидиизопропиловый эфир) получена Ивановым, Савиновой и Михайловой [165] фотоокислением диизопропилового эфира при 50°.

CH_3
|
CH_3—C—OO—H
|
O
|
CH_3—CH
|
CH_3

Содержание активного кислорода, качественные реакции и другие свойства указывают на присутствие перекисной группы и соответствуют этой формуле.

Т-ра кип. $_{1,0}$ перекиси = 18—20°.

22. Перекись диизопропилового эфира двухатомная (α, α^1-дигидропероксидиизопропиловый эфир) получена Ивановым, Савиновой и Михайловой [165] фотоокислением диизопропилового эфира при 50°.

CH_3
|
H_3C—C—OO—H
|
O
|
H_3C—C—OO—H
|
CH_3

Молекулярный вес: найденный 164,5, вычисленный 166. Содержание активного кислорода и качественные реакции указывают на присутствие двух гидроперекисных групп. Структура перекиси доказана образованием при гидролизе ее ацетона и H_2O_2 (в количествах, отвечающих уравнению на стр. 134, гл. III) и получением в результате восстановления ее иодистым водородом эфирогликоля

$$\underset{\text{OH}}{(CH_3)_2\overset{|}{C}}\text{—O—}\underset{\text{OH}}{\overset{|}{C}(CH_3)_2}$$

Константы перекиси: не перегоняется без разложения; $d_4^{20} = 1,0697$; $n_D^{20} = 1,4396$; MR_D найденная $= 40,50$; MR_D вычисленная $= 39,98$.

Направление атаки кислорода. Основные закономерности

На основе приведенных структурных формул первичных перекисей, установленных с достаточной достоверностью, могут быть построены схемы, наглядно изображающие направление первоначального действия молекулярного кислорода на отдельные группы углеводородов и простые эфиры (схемы I—VI).

Схемы I—VI. Направление первоначального присоединения кислорода при автоокислении углеводородов различного строения и эфиров в жидкой фазе.

I. Изопарафиновые углеводороды.

II. Нафтены.

III. Нафтеново-ароматические углеводороды.

Тетралин

Индан

Октогидроантрацен

IV. Ароматические углеводороды.

Ксилол, *Этилбензол*, *п-Цимол*, *Изопропилбензол*, *н-Бутилбензол*, *Вторичный бутилбензол*, *Дифенилметан*

V. Олефины и циклоолефины.

н-Гексен, *Циклогексен*, *п-Ментен-3*, *1-Метилциклогексен-1*, *Циклопентен*

VI. Простые эфиры.

Диэтиловый эфир

$$CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3 \xrightarrow{O_2} CH_3-CH(OOH)-O-CH_2-CH_3$$

Диизопропиловый эфир

$$(CH_3)_2CH-O-CH(CH_3)_2 \xrightarrow{O_2} (CH_3)_2C(OOH)-O-CH(CH_3)_2 \xrightarrow{O_2} (CH_3)_2C(OOH)-O-C(OOH)(CH_3)_2$$

Приведенные схемы не обнимают всего многообразия существующих типов углеводородов, в частности, например, алканы с прямой цепью, алкадиены, алкины в них не представлены по той причине, что перекиси, образующиеся первоначально при автоокислении этих соединений, до сего времени не идентифицированы.

Обобщенный в схемах I—V материал (охватывающий наиболее важные группы углеводородов, присутствующих в легких нефтяных фракциях) позволяет сделать ряд экспериментально обоснованных выводов, проливающих свет на одну из самых неясных сторон механизма автоокислительного процесса — на пути вхождения кислорода в углеводородную молекулу.

Данные схемы VI дают возможность сделать некоторые заключения о направлении первоначальных реакций автоокисления простых алифатических эфиров.

При рассмотрении всех схем обращает на себя внимание, прежде всего, тот факт, что молекулярный кислород во всех случаях присоединяется первоначально только по С—Н связям с образованием гидроперекисей R—OO—H.

Это наблюдается при окислении всех испытанных углеводородов— представителей рядов алканов, цикланов, нафтеново-ароматических, ароматических с алифатическими боковыми цепями, алкенов с открытой цепью углеродных атомов и циклоалкенов, а также простых алифатических эфиров в исследованных условиях, т. е. при действии на них молекулярного кислорода в жидкой фазе при умеренной температуре.

Включение кислорода по С—С связям с образованием перекисей типа R—OO—R, вопреки неоднократно высказывавшимся ранее предположениям, в начальной стадии окислительного процесса не происходит.

В равной степени не имеет места при окислении алкенов и циклоалкенов присоединение кислорода по двойной связи с разрывом последней и возникновением циклических перекисей типа

$$R-HC(-O-O-)CH-R$$

по схеме Штаудингера, а также образования подобных же перекисей при автоокислении насыщенных углеводородов после предварительного отщепления двух атомов водорода согласно представлениям Виланда и его последователей.

Таким образом, основным направлением первоначальных реакций автоокисления углеводородов и простых эфиров является включение молекулярного кислорода по алифатическим и алициклическим С—Н связям с образованием гидроперекисей.

Это направление является, повидимому, общим и характерным для начальной стадии автоокисления всех видов углеводородов и их кислородных производных (гидроперекисей, эфиров, карбоновых кислот, карбонильных соединений, спиртов), обладающих алкильными С—Н связями.

Основанием для такого предположения могут, в частности, служить:

а) некоторые данные, относящиеся к автоокислению алифатических углеводородов с прямой цепью углеродных атомов (например, проведенные нами в самое последнее время опыты по фотоокислению *н*-гептана в жидкой фазе, в результате которых выделена в очень небольшом количестве гидроперекись C_7H_{15}—OO—H с не установленным пока положением гидроперекисной группы);

б) данные приведенных выше схем I и VI, показывающие, что моногидроперекиси (в данном случае одноатомные гидроперекиси 2,7-диметилоктана и диизопропилового эфира) под действием молекулярного кислорода способны при определенных условиях (при наличии склонных к пероксидации С—Н связей и устойчивости, препятствующей преждевременному разрушению моногидроперекиси) окисляться дальше с накоплением новых гидроперекисных групп (см. также [11]); при этом гидроперекисная группировка способна, повидимому, стимулировать окисление соседней С—Н группы, как это можно проследить на примере одноатомной гидроперекиси 2,7-диметилоктана

$$H_3C-C(CH_3)(OO-H)-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH(CH_3)-CH_3 + O_2 \Rightarrow H_3C-C(CH_3)(OO-H)-CH(OO-H)-CH_2-CH_2-CH_2-CH(CH_3)-CH_3$$

дальнейшая пероксидация которой происходит не у второго третичного углеродного атома, находящегося на другом конце цепи, а у углерода ближайшей метиленовой группы;

в) исследования по фотоокислению высокомолекулярных ненасыщенных органических кислот и их эфиров [143, 144, 145], которые показали, что первоначальной реакцией в этом случае также является присоединение кислорода по C—H связям β- (по отношению к двойной связи) метиленовых групп с образованием гидроперекисей;

г) старые данные по автоокислению альдегидов, дающие основания считать, что кислород присоединяется по C—H связи углерода, образующего карбонильную группу с возникновением ацильной гидроперекиси

$$RC\overset{O}{\diagup}\!\!-H+O_2 \rightarrow RC\overset{O}{\diagup}\!\!-OO-H$$

Из различных C—H связей окислению подвергаются легче всего:

а) у алифатических и полиметиленовых углеводородов — третичная C—H связь; это соответствует представлениям об относительной непрочности третичной C—H связи у алканов по сравнению со вторичной и первичной [1]; впрочем склонность к окислению (повидимому так же, как и прочность) C—H связей зависит также от деталей строения смежных с ними частей молекулы; так, например, согласно нашим наблюдениям, изооктан (2,2,4-триметилпентан) образует перекиси при действии кислорода в жидкой фазе неизмеримо медленнее, чем 2,7-диметилоктан, причем сколько-нибудь существенно ускорить реакцию не удается ни действием ультрафиолетового света, ни добавлением перекисей; эта инертность третичной C—H группы изооктана, повидимому, объясняется влиянием близко расположенного к ней четвертичного углерода;

б) у алкенов и циклоалкенов C—H связи, находящиеся по соседству с углеродами, соединенными двойной связью; при этом должна быть отмечена особенно резко выраженная склонность к пероксидации вторичных CH_2 групп полиметиленового кольца, что следует из того факта, что циклоалкены вообще образуют перекиси гораздо легче алкенов с открытой углеродной цепью [161]; это правило подтверждается также на примере окисления n-ментена-3, где кислород вступает в метиленовую группу ядра, а не в третичную C—H группу боковой цепи, также находящуюся в β-положении к двойной связи

$CH_3-CH-CH_3$ … O_2 … $HC-H$ … CH_3

[1] Отношение скоростей реакций первичной, вторичной и третичной C—H связей с радикалами равно 1 : 2 : 10 при 600° и приблизительно 1 : 10 : 100 при 27° [116].

в) у нафтеново-ароматических углеводородов — метиленовая группа нафтенового кольца, непосредственно связанная с ароматическим ядром;

г) у алкилзамещенных ароматических углеводородов и диарилметанов — C—H связь углерода, присоединенного к ароматическому ядру; интересно, что и в этом случае третичная C—H группа, находящаяся в α-положении к ядру, не является наиболее уязвимой: как наблюдается на примере n-цимола, атака кислорода направляется в первую очередь на стоящую у ядра метильную группу и только при отсутствии таковой на третичную C—H связь изопарафиновой боковой цепи (у изопропилбензола)

$CH_3-CH-CH_3$ … O_2 … H_2C-H $\qquad$ H O_2 … $H_3C-C-CH_3$

Включение молекулярного кислорода по C—H связи ароматического кольца протекает, повидимому, с большим трудом, если оно вообще возможно при окислении в жидкой фазе. В исследованных условиях оно не наблюдалось ни в одном случае.

У простых алифатических эфиров окисляются прежде всего C—H связи углеродов, присоединенных к эфирному кислороду, что следует объяснить активирующим влиянием последнего. В этих соединениях, как и вообще у насыщенных веществ, третичная C—H группа пероксидируется легче вторичной. Это следует из того, что диизопропиловый эфир окисляется быстрее диэтилового.

О механизме включения молекулярного кислорода по C—H связи

Механизм реакции включения молекулярного кислорода по C—H связи нельзя еще считать вполне ясным. Следует полагать, что образование при этом гидроперекиси не является, строго говоря, первичным актом автоокислительного процесса и ему предшествуют предварительные изменения вступающих в реакцию веществ.

С точки зрения общих представлений о механизме явлений автоокисления углеводородов, изложенных в главе I и резюмированных в последней ее части, атакуемая молекулярным кислородом C—H связь может, во-первых, сперва диссоциировать тем или иным путем с возникновением свободного радикала R·, который в результате присоединения кислорода дает перекисный радикал R—OO·. Взаимодействие последнего с другой молекулой исходного углеводорода приводит к образованию устойчивой гидроперекиси

$$R-OO^{\cdot}+HR \rightarrow R-OO-H+R^{\cdot}$$

и нового свободного радикала R·, продолжающего цепь. При этом

приходится допустить, что отрыв атома водорода от исходного вещества, ведущий к появлению гидроперекиси, является преимущественной реакцией свободного перекисного радикала, так как трудно полагать, что, если последний легче реагирует со свободными же атомами и радикалами, то он будет встречать только атомарный водород, а не углеводородные радикалы, присутствующие в зоне реакции.

Другой возможный путь включения молекулярного кислорода по С—Н связи — первоначальное образование имеющего перекисный характер лабильного продукта присоединения кислорода к активированной, но недиссоциированной молекуле исходного вещества. Последний затем (в результате миграции перекисной группы) перегруппировывается в устойчивую гидроперекись.

Подобного взгляда придерживаются, как указывалось выше, Медведев и Подъяпольская при объяснении механизма автоокисления тетралина, а также Рихе [122], иллюстрирующий его с помощью электронных формул на примере этилового эфира следующим образом:

$$CH_3-CH_2-O-C_2H_5+O_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow \begin{array}{c} CH_3-CH_2:\ddot{O}:C_2H_5 \\ \ddot{:O:} \\ \ddot{:O:} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} CH_3-CH-O-C_2H_5 \\ | \\ O \\ O \\ | \\ H \end{array}$$

Объясняя с этой точки зрения образование гидроперекиси β-метиленовой группой при автоокислении алкенов, Фармер [219] предполагает, что ему предшествует в очень ограниченной мере присоединение кислорода по двойной связи. Возникающее в результате ничтожно малое количество продукта присоединения (например, бирадикала типа — $CH_2—\dot{C}H—CH\ (O\dot{O})—$) начинает (отрывая водород от новой молекулы алкена) основную цепную реакцию, в ходе которой молекулярный кислород взаимодействует уже с активированной β-метиленовой группой алкена, давая соответствующую гидроперекись как главный продукт реакции.

Легкость, с которой пероксидируются нафтеново-ароматические, а также ароматические углеводороды с алифатическими боковыми цепями по сравнению с алканами, должна быть связана с промежуточным образованием в процессе их окисления радикалов, стабилизированных благодаря резонансу, обусловленному присутствием в молекуле ароматического кольца. От этой же причины зависит в этом случае направление действия кислорода на С—Н связь углерода, находящегося в α-положении к ароматическому ядру.

Сложнее представить этим путем пероксидацию насыщенных углеводородов. Из различных предположений, сделанных в этом направлении, заслуживает внимания точка зрения Миласа, который, обсуждая механизм образования перекисей при автоокислении насыщенных углеводородов, полагает, что активация С—Н связи у окисляемого вещества (связанная с перестройкой электронной структуры молекулы) может быть достаточной для отдачи электрона кислороду и образования неустойчивого продукта присоединения

перекисного характера[1]. Энергия, освобождающаяся в результате перегруппировки или разложения последнего, используется для развития окислительной реакционной цепи.

В настоящее время недостаток экспериментально проверенных данных затрудняет выбор между двумя рассмотренными гипотезами, трактующими механизм включения молекулярного кислорода по С—Н связям в органических соединениях.

Можно предполагать, что оба эти механизма могут иметь место при формировании —ОО—Н группы в различных случаях автоокисления различно построенных углеводородов и их кислородных производных.

Первая схема, предусматривающая предварительную диссоциацию окисляемого вещества на свободные радикалы, хорошо увязывающаяся с не подлежащим сомнению цепным характером первоначальных реакций автоокисления и подтверждаемая (в отношении образования свободных радикалов и взаимодействия их с O_2)[2] на примере окисления гексаарилэтанов, характерна в большей степени для начальных стадий взаимодействия с кислородом насыщенных соединений, строение которых мало благоприятствует изменениям электронной структуры молекулы, вызывающим ее активацию.

Присоединение кислорода к недиссоциированной, а лишь активированной молекуле вещества с образованием комплекса пероксидного характера, перегруппировывающегося затем в устойчивую гидроперекись, более вероятно у ненасыщенных соединений (например, содержащих, кроме алифатических С—Н связей, олефиновые С=С связи и ароматические циклы).

Активация молекулярного кислорода

Что касается изменения состояния молекулярного кислорода в процессе действия его на окисляемое вещество, то с точки зрения современных взглядов на природу связи в молекуле O_2 образование ею перекисной группы при автоокислительном процессе можно представить как последовательный разрыв (в результате присоединения электронов, отдаваемых окисляемым телом) ее обеих трехэлектронных связей (по Паулингу [207, 100] молекула кислорода содержит

---

[1] Представления об окислительных процессах, как о реакциях, начинающихся с отдачи электрона окисляемым веществом (переноса электрона), получили в последнее время развитие в ряде работ советских [233] и английских [228, 229] исследователей.

[2] Гексаарилэтаны диссоциированы, как известно, в растворах на свободные триарилметильные радикалы. То обстоятельство, что при действии на них кислорода в этих условиях образуются не гидроперекиси, а перекиси, объясняется

$$\begin{array}{ccc} & Ар & & Ар & \\ & | & & | & \\ Ар— & C & —OO— & C & —Ар \\ & | & & | & \\ & Ар & & Ар & \end{array}$$

особенностью структуры исходных углеводородов, не содержащих алифатических С—Н связей. Несомненный интерес в этой связи представляет изучение образования перекисных производных при автоокислении триарилметановых углеводородов.

одну простую ковалентную и две трехэлектронных резонансных связи):

$$:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}\vdots\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}: + \xrightarrow{\text{Электрон}} :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}\cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}: + \xrightarrow{\text{Электрон}} :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:$$

Молекула кислорода — Одновалентная перекисная группа — Двухвалентная перекисная группа

При этом промежуточно возникает одновалентная перекисная группа $[O \overset{\cdots}{-} O]$, в которой оба кислорода связаны одной простой и одной трехэлектронной связью.

В соответствии с приведенной электронной схемой в первой стадии действия кислорода на (предварительно диссоциированную или активированную, согласно изложенным выше взглядам) алифатическую С—Н связь молекулы углеводорода за счет присоединения отдаваемого ею электрона в молекуле кислорода разрывается одна трехэлектронная связь. При этом образуется перекись типа $R-[O \overset{\cdots}{-} O]$ или $A-[O \overset{\cdots}{-} O]$, которая при дальнейшем взаимодействии переходит в обычную гидроперекись $R-[O-O]-H$, что сопровождается присоединением к группе $O \overset{\cdots}{-} O$ еще одного электрона и разрывом второй трехэлектронной связи.

Существование одновалентной перекисной группы, поскольку она связана в радикалах или в подобных им лабильных соединениях, лишь мимолетно возникающих в условиях цепного процесса, не могло быть по этой причине до последнего времени подтверждено экспериментально. Доказательство ее существования сравнительно недавно получено в работах Касаточкина и Котова [208], обнаруживших с помощью рентгенографического анализа фиксацию одновалентной перекисной группы в кристаллической решетке перекиси калия в виде однозарядного молекулярного иона O_2^1 (см. также работы Касаточкина [209], Казарновского [210]).

Приведенные выше трактовки деталей механизма включения кислорода по С—Н связи в углеводородах и их кислородных производных, ведущего к образованию гидроперекиси, следует рассматривать как современную интерпретацию взглядов Баха и Энглера, согласно которым возникновению устойчивых перекисей при автоокислительных процессах предшествует появление легко разлагающихся молоксидов, которые не удается изолировать в чистом виде с помощью обычных химических методов. Аналогами молоксидов в данном случае являются перекисные радикалы и лабильные продукты присоединения кислорода к недиссоциированной молекуле окисляемого вещества.

С точки зрения современных представлений в той же мере оправдывается основное положение перекисной теории об активировании молекулы кислорода в процессе автоокисления, данное впервые А. Н. Бахом со столь замечательной интуицией 50 лет назад и сформулированное им в статье «Химизм дыхательных процессов» следующим образом: «Когда способное к медленному сгоранию вещество приходит в соприкосновение с молекулярным кислородом, то оно не расщепляет молекулы его $O=O$ на свободные атомы, а превращает его в группу —О—О—, которую и присоединяет к себе, как

таковую. Образующиеся таким образом соединения принадлежат к особому классу тел, характеризующихся вполне определенными реакциями: они — перекиси» [2].

ПУТИ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПЕРВОНАЧАЛЬНО ОБРАЗОВАВШИХСЯ ПЕРЕКИСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ХОДЕ ПРОЦЕССА АВТООКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ И ИХ КИСЛОРОДНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

Следующую после присоединения кислорода и возникновения перекисей ступень явлений автоокисления углеводородов составляют различные превращения образовавшихся перекисных соединений, наступающие в ходе дальнейшего развития окислительного процесса.

Характер происходящих при этом реакций, пожалуй, еще меньше подвергался изучению, чем направление реакций первоначального действия кислорода на углеводороды и их кислородные производные.

Вместе с тем они представляют первостепенный интерес для понимания механизма процесса в целом. Как мы видели выше, одно из главных превращений перекисей при автоокислении — их распад — способно индуцировать за счет освобождающейся при этом энергии и образования свободных радикалов новую (вторичную) цепную реакцию исходного вещества с молекулярным кислородом и таким образом существенно менять всю кинетику процесса, что имеет особенно большое значение в явлениях высокотемпературного окисления и горения углеводородов. При окислении в жидкой фазе, при относительно низких температурах, направление превращений промежуточно образующихся перекисей, зависящее от их строения и условий процесса, определяет состав продуктов реакции.

Причины, почему направление превращений перекисных производных углеводородов в ходе автоокисления не было ранее сколько-нибудь полно изучено, связаны, несомненно, с недостатком сведений об их химической природе, а также с тем, что число этих соединений с известным строением, выделенных в качестве первоначальных продуктов автоокисления углеводородов, было до последнего времени незначительно.

Направление термического распада гидроперекисей

Немногочисленные экспериментальные работы, посвященные термическому разложению перекисных производных углеводородов и опубликованные в довоенный период, касались главным образом кинетики процесса. Из них следует отметить исследования по разложению гидроперекисей: метила (Медведев и Подъяпольская [130]), этила и пропила (Гаррис [211]), тетрагидронафтила (Медведев и Подъяпольская [81], Иванов, Савинова и Михайлова [204]) и трифенилметила (Виланд и Мейер [137]).

В некоторых из этих работ, в том числе в двух подробнее рассмотренных нами выше (стр. 31 и 52), исследовался также химический механизм распада. Известны также некоторые данные, касающиеся превращений гидроперекиси циклогексена [64 и 212].

Принимая во внимание результаты этих исследований, следует

считать, что термический распад насыщенных гидроперекисей протекает с образованием главным образом карбонильных соединений. При этом первичные гидроперекиси дают альдегиды, вторичные[1] и третичные — кетоны, согласно схемам

$$R-CH_2-OO-H \rightarrow R-CHO+H_2O$$

$$\begin{matrix}>C \\ >C\end{matrix}\!\!>CH-OO-H \rightarrow \begin{matrix}>C \\ >C\end{matrix}\!\!>CO+H_2O$$

$$\begin{matrix}>C \\ >C\end{matrix}\!\!>C(-C<)-OO-H \rightarrow \begin{matrix}>C \\ >C\end{matrix}\!\!>CO+>COH$$

Возникающие карбонильные соединения способны частично конденсироваться с неизмененной гидроперекисью, образуя оксиалкильные перекиси[2], распадающиеся затем (легче, чем исходные гидроперекиси [198]) в различных направлениях, в частности, например, если начальная гидроперекись была первичной, с образованием спиртов и кислот:

$$R-CH_2-OO-H+RCHO \rightarrow RCH_2-OO-\underset{OH}{CH}R \rightarrow RCH_2OH+RC\begin{matrix}{}^{\nearrow O} \\ {}_{\searrow OH}\end{matrix}$$

Характерной особенностью ненасыщенных гидроперекисей (циклоалкенов и, повидимому, алкенов) является их способность при нагреве полимеризоваться.

Превращения, отличные от распада, претерпеваемые первоначально образовавшимися гидроперекисями в ходе автоокисления

В самое последнее время нами, а также другими авторами, выполнены новые исследования, относящиеся к образованию и структуре гидроперекисей, являющихся первоначальными продуктами взаимодействия молекулярного кислорода с углеводородами различного строения и некоторыми их кислородными производными. При этом сделаны новые наблюдения над превращениями этих гидроперекисей в различных условиях.

Анализ результатов этих наблюдений (исключая данные, относящиеся к распаду гидроперекисей под влиянием посторонних катализаторов, кроме тех случаев, когда таковой протекает в том же направлении, что и термический распад) дает новый материал, позволяющий значительно пополнить прежние представления о направлении превращений первоначально образовавшихся перекисных соединений в ходе автоокислительного процесса.

Сюда относятся.

I. Способность гидроперекисей присоединять кислород с образованием и накоплением новых гидроперекисных групп, установленная впервые в нефтяной лаборатории В. Т. И. при исследовании автоокисления 2,7-диметилоктана и изопропилового эфира в жидкой фазе (см. стр. 103 и 126) и циклогексана в парообразном состоянии [11].

Эта вторичная пероксидация, происходящая опять-таки по С—Н связям, и последующий бурный распад отягощенной перекисным кислородом молекулы многоатомной гидроперекиси представляют собой путь окислительного разложения промежуточных гидроперекисей в процессе автоокисления. В случае появления —ОО—Н групп у двух соседних углеродных атомов он может привести к разрыву С—С связей и образованию органических кислот, в том числе низкомолекулярных, присутствие которых неоднократно отмечалось в продуктах окисления высших углеводородов.

Подтверждением последнего предположения могут служить, во-первых, старые работы Шаванна с сотрудниками по окислению молекулярным кислородом производных циклогексана и циклопентана в жидкой фазе, сопровождавшиеся детальным и тщательно выполненным анализом устойчивых продуктов реакции (промежуточные перекиси, однако, при этом не выделялись и не изучались). Эти исследования [213] показали, например, что 1,4-диметилциклогексан-1 в результате окисления при 100° образует следующие соединения:

$$\underset{\text{I}}{CH_3-CH\begin{matrix}<CH_2-CH_2> \\ <CH_2-CH_2>\end{matrix}CH-CH_3} \xrightarrow[\text{при } 100^\circ]{+O_2}$$

CO_2, CO, H_2O, H_2, CH_4, C_2H_6 } следы; $HCOOH$; $CH_3 \cdot COOH$;

II: $CH_3-CO-CH_2-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-COOH$

III: $HOOC-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$

IV: $CH_3-CO-CH_2-CH_2-CO-CH_3$

V: $CH_3-C(OH)\begin{matrix}<CH_2-CH_2> \\ <CH_2-CH_2>\end{matrix}CH-CH_3$

VI: $CH_3-C(OH)\begin{matrix}<CH_2-CH_2> \\ <CH_2-CH_2>\end{matrix}C(OH)-CH_3$

---

[1] Медведевым и Алексеевой [75] показано, что главным продуктом разложения гидроперекиси изопропила является ацетон.

[2] Ряд оксиметильных перекисей выделен в нашей лаборатории из продуктов окисления нормального и изогептанов, циклогексана и метилциклогексана в паровой фазе [11, 12].

причем преобладающими высокомолекулярными продуктами реакции оказались V (1,4-диметилциклогексанол-1) и II (β-метил-δ-ацетилвалериановая кислота).

Аналогично ведут себя при окислении 1,3-диметилциклогексан (Шаванн, Палавуни и Катценштейн), образующий среди

прочих соединений главным образом кетокислоты (III) и 1,3-диметилциклопентан [215], в качестве

главных продуктов окисления которого были идентифицированы кетокислота (II), кетон (III) и алкоголи (IV и V).

Приведенные изображения строения продуктов окисления ясно показывают, что окислительный разрыв нафтенового кольца происходит у третичного углерода.

Сопоставление этих данных с соображениями, высказанными выше, а также с установленным нами на примере метилциклогексана фактом, что первичными продуктами автоокисления алкилзамещенных нафтенов являются третичные гидроперекиси, образованные в результате включения кислорода по третичной С—Н группе нафтенового ядра в месте присоединения к нему боковой цепи, позволяет предположить следующую последовательность промежуточных реакций автоокисления алкильных производных нафтеновых углеводородов, схематически представленную на примере диметилциклогексана.

Параллельно, следуя тому же механизму, начинается пероксидация второй третичной С—Н группы нафтенового кольца, приводящая в итоге к образованию ацетонилацетона:

$$CH_3-CO-CH_2-CH_2-CO-CH_3$$

Прямое доказательство подобного направления окислительного разрыва разветвленной алифатической цепи получено нами на примере 2,7-диметилоктана. Как было показано выше (стр. 103 и след.), окисление этого углеводорода сопровождается образованием двухатомной гидроперекиси

$$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-CH_2-CH(OOH)-C(CH_3)(OOH)-CH_3$$

выделенной нами в чистом виде. Продуктами распада ее (под действием тепла или катализаторов) оказались ацетон и δ-метилкапроновая кислота

$$CH_3-\underset{CH_3}{CH}-CH_2-CH_2-CH_2-\underset{OOH}{CH}-\underset{OOH}{\overset{CH_3}{C}}-CH_3 \rightarrow CH_3-\overset{CH_3}{CH}-CH_2-CH_2-CH_2-C\overset{O}{\underset{OH}{\lessgtr}} +$$

$$+O=C\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}+H_2O$$

Окислительный разрыв прямой алифатической цепи осуществляется, очевидно, аналогичным образом. Учитывая приведенные выше данные об относительной прочности п рвичных, вторичных и третичных С—Н связей, следует предположить, что атака кислорода в этом случае направляется не на метильную (крайнюю), а на одну из метиленовых групп цепи

$$CH_3-\overset{H}{CH}-CH_2-CH_2R \xrightarrow{+O_2} CH_3-\overset{O-O-H}{CH}-CH_2-CH_2R$$

Образующаяся вторичная гидроперекись может при подходящих условиях присоединить вторую молекулу кислорода и, если вновь возникшая —ОО—Н группа окажется по соседству с первой

$$CH_3-\overset{O-O-H}{CH}-\overset{H}{CH}-CH_2R \xrightarrow{+O_2} CH_3-\overset{O-O-H}{CH}-\overset{O-O-H}{CH}-CH_2R$$

то последующий распад образовавшейся двухатомной гидроперекиси может сопровождаться разрывом в этом месте С—С связи, осуществляясь, например, по одному из следующих направлений:

$$CH_3-\overset{O-O-H}{CH}-\overset{O-O-H}{CH}-CH_2R \begin{cases} \rightarrow CH_3-C\overset{H}{=}O+H_2O+\overset{HO}{\underset{O}{>}}C-CH_2R \\ \rightarrow CH_2=CH_2+H_2O_2+\overset{HO}{\underset{O}{>}}C-CH_2R \end{cases}$$

(образующиеся при таком распаде соединения обычно присутствуют среди продуктов жидкофазного и парофазного окисления парафиновых углеводородов).

II. Одна из важных реакций гидроперекисей — присоединение ими карбонильных соединений с образованием оксиалкильных перекисей,— несомненно, имеет место в процессе их превращений в ходе автоокисления углеводородов.

Способностью к такому присоединению обладают как органические гидроперекиси

$$R-OO-H+R_1CHO \rightarrow R-OO-\underset{OH}{CH}-R_1$$

так и перекись водорода, присутствие которой в продуктах окисления алканов и простых алифатических эфиров было неоднократно констатировано:

$$H-OO-H+RCHO \rightarrow R\underset{OH}{CH}-OO-H$$

$$H-OO-H+2RCHO \rightarrow R\underset{OH}{CH}-OO-\underset{OH}{CH}R$$

Конденсация с альдегидами и кетонами алкильных гидроперекисей является промежуточной стадией термического распада последних (Медведев, Рихе).

Следует, однако, отметить, что, как было показано нами выше (стр. 91 и 97), не все гидроперекисные производные углеводородов способны в одинаковой степени к взаимодействию с карбонильными соединениями. Так, например, в противоположность гидроперекиси тетралина, легко присоединяющей формальдегид при обыкновенной температуре (в бензольном растворе), с образованием кристаллического соединения

$$C_{10}H_{11}-CH-OO-\underset{OH}{CH_2}$$

третичные гидроперекиси — производные нафтеновых углеводородов (метилциклогексана и декалина) — реагируют с НСНО в этих условиях крайне вяло.

Оксиалкильные производные алкильных гидроперекисей, а также перекиси водорода во многих случаях найдены в продуктах окисления алканов и цикланов в паровой фазе (работы нефтяной лаборатории В.Т.И. [11,12]; Мондэн-Монваль и Канкэн [9]).

III. Способность гидроперекисей к перегруппировкам с образованием перекисных соединений иного типа должна быть также принята во внимание при учете возможных направлений превращений первично образовавшихся гидроперекисей в ходе окислительного процесса.

Реакции этого вида характерны для оксиалкильных гидроперекисей и гидроперекисей простых эфиров (и сопровождаются в этих случаях отщеплением воды или алкоголей), на примере которых они впервые экспериментально доказаны.

Как показано нами выше, двухатомная гидроперекись изопропилового эфира при комнатной температуре перегруппировывается в триизопропилиденовую перекись:

$$3\ \left[(CH_3)_2C(OOH)-O-C(OOH)(CH_3)_2\right] \longrightarrow 2\ \left[(CH_3)_2C\begin{matrix}-OO-\\ -OO-\\ -OO-\end{matrix}\right]\ldots + 3H_2O$$

$$3\ \begin{matrix} CH_3-\overset{CH_3}{\underset{|}{C}}-OO-H \\ O \\ CH_3-\overset{|}{\underset{CH_3}{C}}-OO-H \end{matrix} \longrightarrow 2\ \begin{matrix} CH_3-\overset{CH_3}{C}-OO-\overset{CH_3}{C}-CH_3 \\ OO \quad\quad OO \\ CH_3-C-CH_3 \end{matrix} + 3H_2O$$

Был установлен также переход гидроперекиси этилового эфира

$$\begin{matrix} CH_3-CH_2 \\ | \\ O \\ | \\ CH_3-CH-OO-H \end{matrix}$$

в этилиденовую перекись [216].

$$\left[CH_3-\overset{H}{C}\begin{matrix}OO- \\ \diagdown\end{matrix}\right]_x$$

Подобным же перегруппировкам подвержены оксиалкильные гидроперекиси, которые при нагреве или стоянии образуют взрывчатые полиэтилиденовые перекиси

$$x\,CH_3\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-OO-H \longrightarrow \left[CH_3-\overset{H}{C}\begin{matrix}OO- \\ \diagdown\end{matrix}\right]_x + x\,H_2O$$

IV. Участие первично образовавшихся гидроперекисей в реакциях полимеризации, сопровождающих во многих случаях процесс автоокисления углеводородов, может осуществляться в различных направлениях.

Ненасыщенные перекисные соединения, как, например, гидроперекиси циклоалкеновых углеводородов (циклогексена и метилциклогексена), способны непосредственно полимеризоваться при нагреве. Эта полимеризация, осуществляемая через кислородные атомы, может протекать как с разрушением, так и с сохранением перекисной группы. Первое из этих направлений описано Фармером и Сандрелингемом [206]. Исследуя превращения гидроперекиси циклогексена в жидкой фазе, они нашли, что вязкий продукт, образующийся при нагреве ее (до 70—80° в условиях перегонки) и состоящий из смеси различных высокомолекулярных соединений, в том числе неперекисного характера, содержит вещество, обладающее примерно удвоенным молекулярным весом по сравнению с исходной гидроперекисью и имеющее только одну перекисную группу и одну двойную связь. На этом основании они приписывают ему строение типа

$$C_6H_9{-}CH-O-\overset{OH}{\underset{}{C}}\,(C_6H_{9})\,CH-OO-H$$

Полимеризация с сохранением перекисных групп наблюдалась нами на примере гидроперекиси метилциклогексена, которая в результате нагрева до 50° при вакуумной перегонке образовала димер, не перегоняющийся до 36° при 0,5 *мм* рт. ст. и обладавший значительно большей вязкостью, чем исходная гидроперекись, вдвое бо́льшим молекулярным весом, тем же элементарным составом и, как показал станнометрический анализ, двумя перекисными группами в молекуле. Все сказанное позволяет предположить для этого типа полимеризации следующую схему:

$$C_6H_9{-}CH{-}OO{-}H + C_6H_9{-}CH{-}OO{-}H \longrightarrow C_6H_9{-}CH{-}OO{-}\overset{CH_2}{CH}\ CH{-}OO{-}H$$

С другой стороны, гидроперекисные производные углеводородов (как и многие другие виды органических перекисных соединений) обладают свойством инициировать реакции полимеризации, протекающие практически в отсутствии и без участия кислорода в среде, состоящей из ненасыщенных соединений. Механизм этого явления, изученный Медведевым с сотрудниками [45, 46, 106, 217] на примере бутадиена, стирола, хлоропрена и других веществ, связан со способностью перекисей давать при распаде свободные радикалы, начинающие развитие цепной реакции термической полимеризации ненасыщенного соединения. Последняя может осуществляться без участия кислорода через олефиновые связи и требует относительно высоких температур, в то время как описанная выше окислительная полимеризация способна совершаться при обыкновенной температуре.

Реакциям полимеризации, в которых участвуют промежуточные гидроперекиси, несомненно, принадлежит важная роль в начальной стадии явлений смолообразования, имеющих место при автоокислении главным образом непредельных (алкеновых и ароматических) углеводородов. Механизм этого процесса не исследован. Несомненно, что большое значение в нем принадлежит также реакциям конденсации, в которых принимают участие альдегиды и другие, в первую очередь ненасыщенные продукты распада промежуточных перекисей.

V. Данные о направлении термического разложения гидроперекисных производных углеводородов пополнились в последние годы новыми сведениями о распаде третичных гидроперекисей.

Эту реакцию можно схематизировать следующим образом (ис-

пользуя представления о промежуточном образовании свободных радикалов):

$$R_2-\overset{R_1}{\underset{R_3}{C}}-OO-H \longrightarrow R_2-\overset{R_1}{C}=O+\dot{R}_3+\dot{O}H \quad (\dot{R}_3+\dot{O}H \to R_3OH)$$

При этом предполагается, что сначала разрывается группа О—О, затем ближайшая к ней слабейшая С—С связь с отщеплением наиболее крупного из связанных с третичным углеродом радикалов и образованием кетона. Возникающий одновременно свободный гидроксил может либо реагировать с насыщенными молекулами, отрывая от них водород и начиная, в случае присутствия в зоне реакции молекулярного кислорода, новую окислительную цепь, либо комбинироваться с отщепленным при распаде перекиси радикалом, давая спирт, обладающий меньшим, чем исходная гидроперекись, числом углеродных атомов. Таким путем, между прочим, образуются низшие фенолы при распаде третичных гидроперекисей алкилбензолов

$$R_2-\overset{R_1}{\underset{Ф}{C}}-OO-H \longrightarrow R_2-\overset{R_1}{C}=O+\dot{Ф}+\dot{O}H \quad (\dot{Ф}+\dot{O}H \to ФOH)$$

и гидроперекисей углеводородов типа ди- и трифенилметана.

Эта схема подтверждается на многих примерах (см. выше стр. 83). Однако она оправдывается не во всех случаях и, повидимому, характерна для разложения, протекающего при более высоких температурах, а также зависит от деталей структуры исходной гидроперекиси.

При мягких температурных условиях распад третичных гидроперекисей ограничивается во многих случаях разрушением О—О группы, сопровождаемым образованием алкоголей и сохранением углеродного скелета молекулы. Такое направление распада мы наблюдали у гидроперекисей нафтеновых углеводородов — метилциклогексана и декалина — при температуре до 80°. Подобным же образом ведет себя гидроперекись третичного бутила [158], образующая при нагреве (в жидкой фазе) до 95—100° только третичный бутиловый спирт и кислород и лишь в условиях взрывного разложения при 250° — главным образом ацетон и метиловый спирт:

$$(CH_3)_3C-OO-H \xrightarrow{95-100^\circ} (CH_3)_3C-OH+O$$

$$(CH_3)_3C-OO-H \xrightarrow{250^\circ} (CH_3)_2C=O+CH_3OH$$

Подтверждение такого поведения третичных гидроперекисей, можно также видеть в опытах Черножукова и Крейна [15], которые, окисляя трифенилметан (при 110° кислородом под давлением 15 *ат*), установили образование значительного количества трифенилкарбинола.

Эти данные свидетельствуют об исключительно большом влиянии, которое оказывает температура на направление термического разложения гидроперекисных производных углеводородов.

VI. Разрушение перекисных соединений, первоначально образовавшихся в ходе автоокисления, может вызываться не только термическим воздействием (мономолекулярный распад), но и прямым окислением ими (за счет их активного кислорода) непрореагировавших молекул исходного вещества (бимолекулярный распад).

Это обсуждавшееся ранее в литературе направление превращений промежуточных перекисных соединений в процессе автоокисления получило лишь в последнее время экспериментальное подтверждение в отношении гидроперекисей, первоначально образующихся при автоокислении углеводородов. Так, Фармер и Сандрелингем [206], исследуя образование и превращения гидроперекиси

$$C_6H_9-CH-OO-H \text{ (циклогексенил-гидроперекись)}$$

при автоокислении циклогексена в жидкой фазе при низкой температуре, приходят к выводу о взаимодействии этой гидроперекиси с циклогексеном, протекающем аналогично окислению церкислотами олефиновых соединений (реакция Прилежаева), с образованием циклогексенола и циклогексеноксида согласно уравнению:

$$C_6H_9\text{-}CH\text{-}OO\text{-}H + C_6H_{10} \longrightarrow C_6H_9\text{-}CH\text{-}OH + C_6H_{10}O$$

Подобное окисляющее действие при обыкновенной температуре гидроперекиси, повидимому, способны оказывать не только на олефиновые, но и на насыщенные соединения, в частности, на углеводороды, содержащие третичный углеродный атом. На это указывают наши опыты, связанные с попыткой перекристаллизовать гидроперекись тетралина из чистого изопентана: смешение этих веществ приводит при обыкновенной температуре к быстрому разрушению весьма устойчивой в этих температурных условиях гидроперекиси тетралина и образованию вязкого, некристаллизующегося (после испарения растворителя) продукта, не содержащего перекисного кислорода, ближе не исследованного.

ВЫВОДЫ

Приведенные данные о превращениях перекисных соединений, первоначально образующихся в процессе автоокисления углеводородов и их кислородных производных, и вытекающие из них соображения дают возможность сформулировать некоторые общие выводы и построить схему вероятных направлений этих превращений, имеющих место в ходе развития окислительного процесса.

Эти обобщения и иллюстрирующая их схема, вследствие ограниченности положенных в их основу опытных данных, имеющихся к настоящему времени, недостаточны для исчерпывающего освещения механизма явления. Они позволяют все же значительно расширить прежние представления и приводят к следующим выводам.

1. Вторичные химические явления, наблюдающиеся при автоокислении углеводородов, могущие быть охарактеризованы как различные превращения первично образовавшихся гидроперекисей, отличаются большой сложностью. Направление их зависит от строения окисляемого вещества и от условий (прежде всего температурных) процесса.

2. Термический распад первоначально образовавшихся гидроперекисей, сопровождающийся разрушением перекисной группы, вопреки прежним представлениям, не является преобладающей формой превращений, наступающих непосредственно после возникновения гидроперекисей.

Еще до наступления разложения, которое в частном случае может практически и не иметь места (в настоящее время известны случаи автоокисления углеводородов, где перекиси оказываются конечными продуктами реакции), первоначально образовавшиеся гидроперекиси могут:

а) подвергаться повторной пероксидации, приводящей к возникновению многоатомных гидроперекисей,

б) подвергаться интрамолекулярной перегруппировке с образованием перекисных соединений нового типа,

в) вступать в реакции конденсации с карбонильными соединениями с образованием оксиалкильных перекисей,

г) участвовать в реакциях окислительной полимеризации (сохраняя перекисную группу).

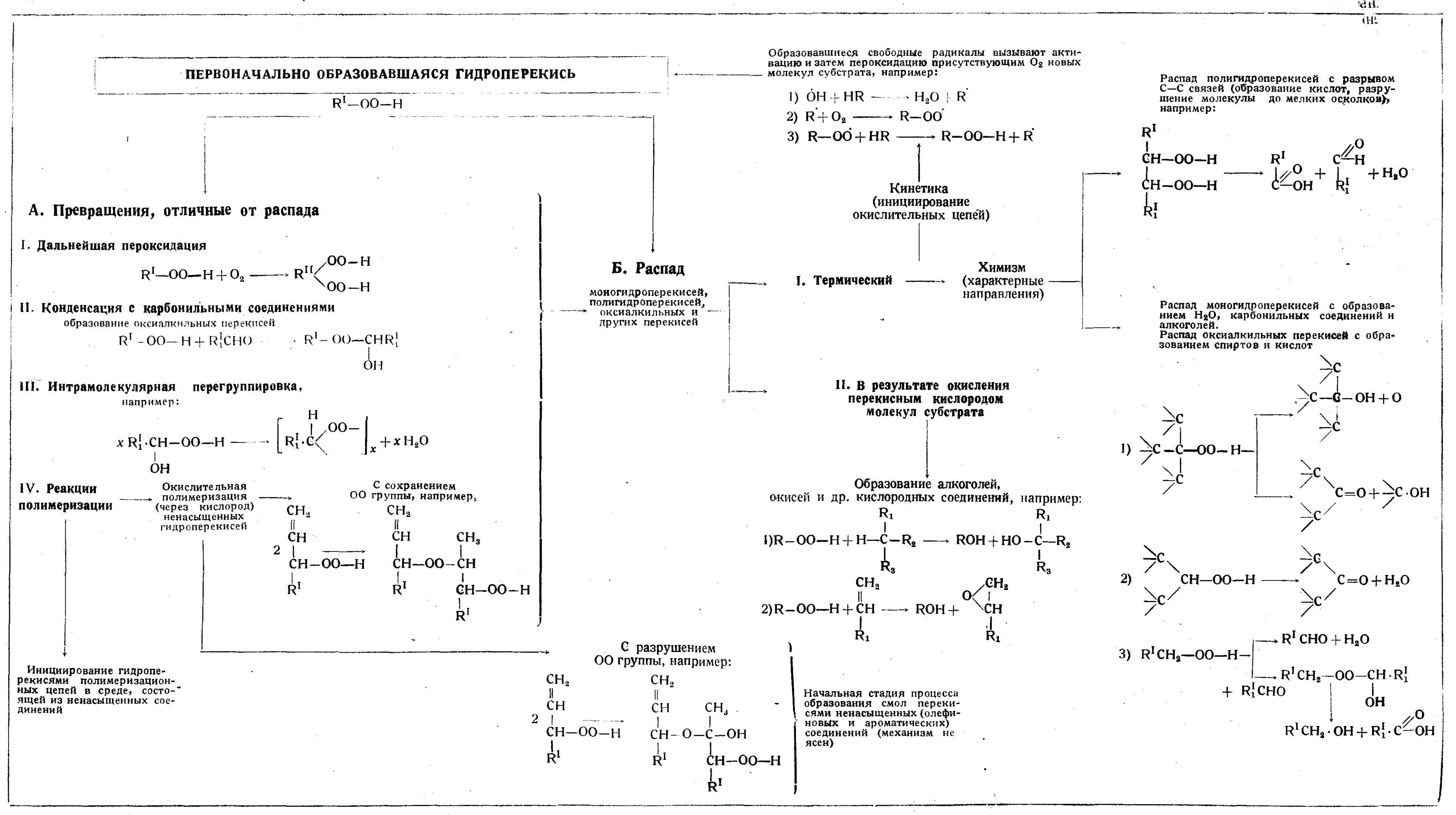
3. Распад первоначально образовавшихся гидроперекисей, как и продуктов их превращений перекисного характера, важен в том отношении, что он способен генерировать вторичные окислительные цепи, может осуществляться в различных направлениях в зависимости от условий процесса (температуры, концентрации кислорода и др.) и строения исходной гидроперекиси.

Помимо термического разложения, основные тенденции которого при относительно низких температурах для различно построенных алкильных гидроперекисей могут быть выражены следующими уравнениями:

$$\begin{array}{c} >C \\ | \\ >C-C-OO-H \\ | \\ >C \end{array} \begin{array}{l} \nearrow \begin{array}{c} >C \\ | \\ >C-C-OH + O \\ | \\ >C \end{array} \\ \searrow \begin{array}{c} >C \diagdown \\ \quad C=O + >C-OH \\ >C \diagup \end{array} \end{array}$$

Третичные гидроперекиси

НАПРАВЛЕНИЕ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПЕРВОНАЧАЛЬНО ОБРАЗОВАВШИХСЯ ГИДРОПЕРЕКИСЕЙ В ПРОЦЕССЕ МЕДЛЕННОГО АВТООКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ



К. И. Иванов.

$$\begin{matrix} >C \diagdown \\ \quad CH-OO-H \\ >C \diagup \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} >C \diagdown \\ \quad C=O + H_2O \\ >C \diagup \end{matrix}$$

Вторичные гидроперекиси

$$RCH_2-OO-H \longrightarrow RCHO + H_2O$$

$$RCH_2-OO-H \xrightarrow{+RCHO} RCH_2-OO-\underset{OH}{\underset{|}{CHR}} \longrightarrow RCH_2OH + RC\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown OH \end{matrix}$$

Первичные гидроперекиси

возможны:

а) окислительный распад, идущий через промежуточное образование многоатомных гидроперекисей, характерный не только для явлений высокотемпературного, но и медленного окисления углеводородов, способный привести к разрыву углеродной цепи или цикла и появлению осколков с окисленными концами;

б) окисление гидроперекисями молекул исходного вещества, происходящее в некоторых случаях при обыкновенной температуре (бимолекулярный распад гидроперекисей).

Глава V

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ. ПУТИ ИХ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИЛОЖЕНИЯ

I

Из приведенного в вводной главе книги обзора существующих представлений о химическом механизме автоокислительных процессов следует, что наиболее распространенные теории этих явлений, а также накопленный к началу изложенных здесь исследований экспериментальный материал не дают возможности делать сколько-нибудь уверенные выводы о направлении первоначального включения кислорода в молекулы углеводородов различного строения и их кислородных производных и о структуре возникающих в этой ранней фазе процесса перекисных соединений.

II

С помощью предложенного и разработанного в нефтяной лаборатории В. Т. И. метода окисления под действием ультрафиолетового света, имеющего целью получение в чистом виде образующихся в начальной стадии процесса промежуточных продуктов, оказалось возможным получить перекиси насыщенных углеводородов (алканов и цикланов) и простых эфиров, которые иными путями не удавалось изолировать.

В результате применения этого метода были выделены и идентифицированы не известные ранее гидроперекиси нафтеновых углеводородов — метилциклогексана и декалина, алканов — одноатомная и двухатомная гидроперекиси 2,7-диметилоктана, ароматических углеводородов — гидроперекиси нормального и вторичного бутилбензолов, а также одноатомная и двухатомная гидроперекиси диизопропилового эфира, образующиеся в качестве первоначальных продуктов взаимодействия этих соединений с молекулярным кислородом.

III

Анализ результатов определения строения этих перекисей, а также полученных в последнее время другими исследователями данных о структуре перекисей ароматических и ненасыщенных углеводородов позволяет сформулировать следующие общие выводы о направлении первичных реакций автоокисления углеводородов и простых эфиров.

1. При автоокислении углеводородов различного строения среднего молекулярного веса (C_5—C_{14}) и их кислородных производных в жидкой фазе молекулярный кислород первоначально присоединяется только по алифатическим и алициклическим C—H связям.

При этом образуются гидроперекиси R—OO—H.

Образования в начальной стадии процесса перекисей типа R—OO—R в результате включения кислорода по C—C связям, а также алкенами циклических перекисей типа
$$\begin{array}{c}O\text{—}O\\ |\quad\ |\\ >C\text{—}C<\end{array}$$
путем присоединения кислорода по двойной связи, вопреки прежним представлениям, не происходит.

2. Пероксидации способствует присутствие: а) двойной связи, б) ароматического кольца, в) эфирного кислорода, направляя ее на ближайшую к ним алифатическую или алициклическую C—H связь.

3. Из последних легче всего окисляется третичная C—H группа. Это наиболее характерно выражено у насыщенных соединений (алканов, цикланов и простых эфиров); у ароматических же и не сполна гидрированных ароматических углеводородов с изопарафиновыми боковыми цепями третичная C—H группа в боковой цепи не является наиболее реакционноспособной, несмотря на близость ароматического ядра или двойной связи, а атака кислорода направляется в первую очередь на ближайшую к ним вторичную и даже первичную C—H группы.

4. У циклоалкеновых углеводородов чрезвычайно легко присоединяют молекулярный кислород метиленовые группы ядра, находящиеся в β-положении к двойной связи; образование гидроперекисей (β-метиленовой группой) у алкенов с открытой цепью происходит значительно труднее.

5. Окислению алифатических C—H связей препятствует близость группы четвертичного углерода.

6. В условиях жидкофазного окисления C—H связи в ароматическом ядре не пероксидируются.

7. Важным элементом химического механизма автоокисления углеводородов и их кислородных производных, не учтенным в ранее предложенных схемах, является образование многоатомных перекисей, происходящее в самой ранней стадии окислительного процесса, притом при весьма умеренных температурах (при 50° у изопропилового эфира).

IV

Наблюдения над превращениями выделенных в нефтяной лаборатории В.Т.И. перекисей, дополненные некоторыми данными в этом направлении, появившимися в последнее время в литературе, позволяют сделать следующие выводы о поведении промежуточно образующихся перекисных соединений в ходе развития процессов медленного окисления углеводородов и их кислородных производных.

1. Термический распад первоначально образовавшихся гидроперекисей, сопровождающийся разрушением —OO—группы, вопреки прежним взглядам, не является доминирующей формой пре-

вращений гидроперекисей, наступающих непосредственно после возникновения их в ходе окислительного процесса.

Еще до термического разложения, начинающегося с —OO— группы, первичные гидроперекиси могут:

а) подвергаться повторной пероксидации, приводящей к образованию многоатомных гидроперекисей,

б) подвергаться интрамолекулярной перегруппировке с образованием перекисных соединений нового типа,

в) вступать в реакции конденсации с карбонильными соединениями с образованием оксиалкильных перекисей,

г) участвовать в реакциях окислительной полимеризации (сохраняя перекисную группу).

2. Распад первоначально образовавшихся гидроперекисей (как и продуктов их превращений перекисного характера), сопровождающийся разрушением —OO—группы, может протекать в различных направлениях в зависимости от строения их и условий процесса.

Помимо термического разложения, первыми продуктами которого у первичных и вторичных алкильных гидроперекисей являются вода и карбонильные соединения, а у третичных главным образом спирты, возможны:

а) окислительный распад (через промежуточное образование многоатомных гидроперекисей), приводящий к разрыву углеродной цепи или кольца и появлению осколков с окисленными концами (в первую очередь органических кислот), возможный не только при высоких, но и при низких температурах;

б) окисление гидроперекисями молекул исходного вещества, имеющее место в некоторых случаях при обыкновенной температуре.

V

В порядке прежних исследований, не связанных с выделением промежуточных перекисей, был получен ряд данных о зависимости между структурой и окисляемостью углеводородов (работы Черножукова и Крейна [15], Шаванна [213] и др., Стефенса [156] и др.).

Обобщения и выводы, сделанные на основе работ, рассмотренных в этой книге, уточняют и расширяют прежние представления о химическом механизме жидкофазного окисления нефтяных углеводородов.

С точки зрения этих обобщений возможно:

1. Оценивать различные структурные формы углеводородов нефти в отношении их способности к образованию перекисей, а следовательно, их склонности к взаимодействию с кислородом воздуха.

2. Получать правильную ориентировку в выборе нефтяного сырья (и методов его рафинации) для производства устойчивых против окисления смазочных и изоляционных масел, химические изменения (старение) которых в эксплоатации обусловлены окислением их кислородом воздуха.

3. Оценивать синтетические методы получения изоляционных и смазочных масел, которые в связи с возрастающими специальными требованиями к маслам со стороны обслуживаемых ими механизмов должны получить промышленное применение в ближайшем будущем.

Исходя из изложенных результатов, следует ожидать, что устойчивыми против окисления и, следовательно, желательными с этой точки зрения компонентами масел должны быть:

а) цикланы, не содержащие третичных С—Н групп (например, моноциклические нафтены с двумя прямыми боковыми цепями у одного углерода ядра);

б) алкилзамещенные ароматические углеводороды с четвертичным углеродом в α-положении к бензольному ядру, а также

в) алканы, обладающие четвертичными углеродами.

4. Обосновать и объяснить появление в нефтяных маслах, подвергающихся действию кислорода:

а) высокомолекулярных и низших жирных кислот, как результата распада многоатомных гидроперекисей, образуемых парафинами, алкилзамещенными нафтенами и, возможно, ароматическими углеводородами с сильно развитыми алифатическими боковыми цепями;

б) кетокислот, как продукта окислительного разрыва полиметиленового кольца в алкилзамещенных нафтеновых углеводородах;

в) фенолов — в результате термического распада гидроперекисей третичных углеводородов, содержащих ароматические циклы и принадлежащих к типу изоалкилбензолов и трифенилметана.

5. Подойти к объяснению неясного в настоящее время механизма явлений смолообразования в процессе старения нефтяных масел, начинающихся с реакций полимеризации, в которых принимают участие промежуточно образующиеся гидроперекиси — непосредственное или как инициаторы полимеризационных цепей.

Эти данные представляют практический интерес в связи с тем, что кислоты, в особенности низкомолекулярные, а также смолы, являются крайне вредными для эксплоатации продуктами старения нефтяных масел, а образование фенолов, согласно новым исследованиям (Черножуков и Михельсон [232]), следует рассматривать как положительный фактор, служащий причиной самоторможения процесса окисления некоторых видов нефтяных масел.

VI

Рассмотренный в настоящей работе экспериментальный материал относится к промежуточным продуктам и промежуточным реакциям автоокисления углеводородов в жидкой фазе.

Несомненный интерес представляет вопрос, могут ли быть приложены полученные выводы о направлении промежуточных реакций окислительного процесса к начальной (предпламенной) стадии взаимодействия с кислородом углеводородов в парообразном состоянии. Однозначное решение этого вопроса в настоящее время затруднительно вследствие недостатка экспериментальных данных. Необходимо опытным путем проверить, совпадает ли направление первоначальных реакций одних и тех же углеводородов в жидкой и паровой фазах, и в первую очередь определить, имеют ли первично образующиеся в последнем случае перекисные соединения то же строение, что и возникающие в условиях жидкофазного процесса.

Предположения, которые могут быть сделаны в этой области, сводятся к следующему:

1. Исходя из соображений об общности механизма начальных стадий медленного и высокотемпературного окисления молекулярным кислородом, изложенных в главе I настоящей работы, а также некоторых косвенных указаний, например:

а) образования при окислении изобутана в паровой фазе той же гидроперекиси [120], возникновения которой можно было бы ожидать при жидкофазном окислении этого углеводорода;

б) образования при окислении толуола в паровой [230] и жидкой [231] фазах бензальдегида и бензойной кислоты, являющихся (по аналогии с окислением *п*-ксилола [168]) продуктами распада, повидимому, одной и той же первоначально возникающей в том и другом случае гидроперекиси

$$C_6H_5{-}CH_2{-}OO{-}H$$ [1]

в) выделения (в нефтяной лаборатории В. Т. И. [11]) из продуктов окисления циклогексана в парообразном состоянии формальдегидного производного многоатомной гидроперекиси $C_6H_9(-OO-H)_3$, сохраняющей циклогексановое кольцо,

можно полагать, что направление реакции первоначального присоединения кислорода к углеводородной молекуле не должно резко различаться в обоих случаях. Следует допустить, что в условиях парофазного окисления, протекающего, как правило, при более высоких температурах, увеличивается вероятность повторной пероксидации окисляемых углеводородов и образования многоатомных гидроперекисей.

2. Распад образующихся в начальной фазе окислительного процесса перекисных соединений, зависящий, как мы видели выше, в чрезвычайно большой степени от температуры, должен получить, во всяком случае отчасти, при окислении в парах иное направление, чем в жидкой фазе. Разложение многоатомных гидроперекисей и их производных в этих условиях должно носить особенно бурный характер, сопровождаясь:

а) разрушением молекул их вплоть до мелких осколков (окислы углерода);

б) столь стремительным выделением энергии, заключенной в этих соединениях, что оно может вызывать воспламенение образующихся продуктов распада[2].

Имеющиеся к настоящему времени данные о направлении термического разложения алкильных гидроперекисей (приведенные в схемах на стр. 160) объясняют отмечавшееся многими исследователями раннее появление воды и карбонильных соединений в продуктах парофазного окисления углеводородов и указывают, что характерным для начальной стадии горения углеводородного топлива является преимущественное выгорание водорода в этой фазе процесса.

[1] Нами были поставлены опыты фотоокисления толуола в жидкой фазе, которые подтвердили образование при этом гидроперекиси $C_7H_8O_2$. Однако получение ее в чистом виде в количестве, достаточном для детального исследования, пока не удалось осуществить вследствие незначительного выхода ее при всех примененных условиях.

[2] Согласно нашим наблюдениям распад многоатомной гидроперекиси циклогексана [11] при внесении капли ее в пробирку, нагретую до 300°, сопровождается появлением пламени.

VII

В настоящей книге значение перекисных соединений, образующихся в качестве промежуточных продуктов автоокисления органических веществ, оценивается в основном с теоретической точки зрения, а именно как фактор, с помощью которого удается пролить свет на природу и направление промежуточных реакций автоокислительного процесса.

Вместе с тем органические перекиси начинают в последние годы приобретать и самостоятельный практический интерес, так как они находят разнообразное и ценное техническое применение. Перекиси используются в качестве катализаторов полимеризации ненасыщенных соединений при производстве синтетического каучука, как высокоактивные добавки, улучшающие воспламенение топлива в двигателях, как алкилирующий агент в органических синтезах и т. д.

В связи с этим возникает необходимость в пересмотре и совершенствовании способов их промышленного получения.

Изложенные в этой книге исследования используют пути задержки реакции автоокисления углеводородов на стадии образования гидроперекисей и таким образом открывают перспективы производства органических гидроперекисей методом окисления на базе нефтяного сырья, минуя менее простые и менее удобные методы синтеза с помощью перекиси водорода.

БИБЛИОГРАФИЯ

1. Бах А. Н., «Ж. Р. Ф.-Х. О.», **29**, 373 (1897).
2. Бах А. Н., Химизм дыхательных процессов. «Ж. Р. Ф.-Х. О.», **44**, прилож. 1—79 (1912).
3. Engler C., Wild E., «Ber.», **30**, 1669 (1897).
4. Engler C., Weissberg J., Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation. Braunschweig (1904).
5. Stathis E., Egerton A., «Trans. Far. Soc.», **35**, N 228, 606 (1940).
6. Callendar H., «Engineering», **123**, 147, 182, 210 (1927).
7. Berl E., Reise K., Winnacker K., «Z. phys. Chem.», **139A**, 453 (1928).
8. Pope J., Dykstra F., Edgar G., «J. Am. Chem. Soc.», **51**, 1875, 2203, 2213 (1929).
9. Mondain-Monval P., Quanquin B., «Ann. Chim.», [**10**] **15**, 309 (1931).
10. Иванов К., Савинова В., «Ж. П. Х.», **8**, № 1, 64 (1935).
11. Иванов К., «Ж. О. Х.», **6**, 470 (1936).
12. Иванов К., «Acta Physicoch. URSS», **9**, 421 (1938); Сб. IV. «Проблемы кинетики и катализа», 143 (1940).
13. Тычинин Б., Бутков Н., «Нефт. и сл. хоз.», № 8, 341 (1924), № 1, 38 (1925).
14. Штегер Г., Технология электроизолирующих материалов, Русский перевод (1934).
15. Черножуков Н., Крейн С., Окисляемость минеральных масел. Азнефтеиздат (1936) и Гостоптехиздат (1946).
16. Черножуков Н., Крейн С., «Ж. П. Х.», **10**, № 8, 1935 (1937).
17. Иванов К., Клещ Н., Жаховская В., «Нефт. хоз.», № 2 (1947).
18. Brooks B., «Ind. Eng. Chem.», **18**, N. 11, 1198 (1926).
19. Martin S., «Ind. Eng. Chem.», **25**, N. 4, 381 (1933).
20. Дубровай К., Шейнман А., Окислительный крекинг. ОНТИ (1936).
21. Schönfelder., «Ber. d. Kohlentechn.», **4**, 273 (1923).
22. Медведев С., «Труды Инст. им. Карпова», вып. 3, 54 (1924), вып. 4, 126 (1925).
23. Swann S., Howard W., Reid E., «Ind. Eng. Chem.», **23**, 1277 (1931).
24. Newitt D., Townend D., «Proc. World Petr. Congr.», **2**, 847 (1933).
25. Wiezewich P., Frölich P., «Ind. Eng. Chem.», **26**, 267 (1934).
26. Нейман М., «П. О. Х.», **2**, 387 (1936); **3**, 601 (1937).
27. Landa., «Bull. Soc. chim. France», **43** [4] 529 (1928); «Compt. rend.», **186**, 589 (1928).
28. Newitt D., Gardner J., «Proc. Roy. Soc.», **A 154**, 297 (1936).
29. Fischer F. u. etc. Gesamm. Abhandlungen z. Kenntnis d. Kohle, IV (1919).
30. Kelber C., «Ber.», **53**, 66, 1567 (1920).
31. Шорыгин П., Крешков А., «Ж. О. Х.», **3**, № 7, 831 (1933).
32. Наметкин С., Зворыкина В., «Ж. О. Х.», **4**, № 7, 906 (1934).
33. Наметкин С., Тенева, «Ж. О. Х.», **12**, № 5, 229 (1942).
34. Петров А., Соколова Е., Федотов М., «Ж. П. Х.» **12**, 609 (1939).
35. Grün A., «Ber.», **53**, 987 (1920); «Z. angew. Chem.», **17**, 125 (1923).
36. Тычинин Б., Иванов К., «Нефт. хоз.», № 6, 979 (1930).

37. Петров Г., Данилович А., Рабинович А., Развитие методов окисления нефтяных и минеральных масел. Госхимтехиздат (1933).
38. Варламов В., Продукты окисления нефтяных углеводородов. Пищепромиздат (1937).
39. Великовский А., Васильева О., «Нефт. хоз.», № 9, 62 (1935).
40. Иванов К., Шустина В., «Ж. П. Х.», **9**, № 1, 82 (1936).
41. Wittka F., Gewinnung d. höheren Fettsäuren durch Oxydation d. Kohlenwasserstoffe. Moderne fettchemische Technologie, Heft 2, Leipzig (1940).
42. Даванков А., Заменители растительных масел и жиров, Сб. п. ред. Г. Петрова и А. Шпирта. 125. Стандартгиз (1935).
43. Петров Г. Синтетические жирные кислоты, стр. 97 и сл., Пищепромиздат (1944).
44. Медведев С., Гиндин Л., Лазарева М., «Ж. Ф. Х.», **13**, 1389 (1939).
45. Медведев С., Чиликина Е., Клименков В. «Ж. Ф. Х.», **13**, 1191 (1939).
46. Чиликина Е., Медведев С., «Ж. Ф. Х.», **13**, 1201 (1939).
47. Каменская С., Медведев С., «Ж. Ф. Х.», **14**, 922 (1940).
48. Breeze J., Hinze J., «J. Inst. Petr.», N. 192, 657 (1939).
49. Schmidt A., Mohry F., «Oel u. Kohle», **36**, № 13, 122 (1940).
50. Hygaard E., Grandall G., Berger H., «J. Inst. Petr.», **27**, 348 (1941).
51. Additives to improve cetane number of Diesel fuels reportes to A. S. E. «National Petroleum News» (1 Febr. 1942).
52. Bone W., Towmend R., Flame and Combustion in Gases. N. Y. (1927); Bone W., «J. chem. Soc.», 1549 (1933).
53. Newitt D. u. etc. «Proc. Roy. Soc.», **A 134**, 592 (1932); **A 140**, 426 (1933).
54. George P., Rideal E., Robertson A., «Proc. Roy. Soc.» **A 185**, 288 (1946).
55. Schönbein C., «J. prakt. Chem. (Erdmanns)», **98**, 257; **100**, 469; **102**, 145; «Sitzungsber. d. Münchner Akad.», II, 42, 487 (1866).
56. Traube M., «Ber.», **15**, 659, 2421 (1882); **18**, 1877, 1890, 1894 (1885).
57. Gomberg M., Cone, «Ber.», **37**, 3538 (1904).
58. Hock H., Susemihl W., «Ber.», **66**, 61 (1933).
59. Медведев С., Сб. IV. Проблемы кинетики и катализа, 28 (1940).
60. Hock H., Schrader O., «Naturwiss.», **24**, 159 (1936).
61. Jorissen W., van der Back, «Rec. Tr. Chim. Pays Bas.», **49**, 138 (1930).
62. Moureu C., Dufraisse C., Chaux R., «Chim. et Ind.», **18**, 3 (1927) и др.
63. Mardles E., «J. Chem. Soc.», 872 (1928).
64. Stephens H., «J. Am. Chem. Soc.», **50**, 568 (1928).
65. Milas N., «Chem. Rev.», **10**, 328 (1932).
66. Staudinger H., «Ber.», **58**, 1075 (1925).
67. Bodenstein M., «Z. phys. Chem.», **12 B**, 155 (1931).
68. Lenher S., «J. Am. Chem. Soc.», **53**, 3737, 3752 (1931).
69. Зелинский Н., Борисов П., «Ж. Р. Ф.-Х. О.». **62**, 2051 (1930).
70. Wieland H., «Ber.», **46**, 3864 (1913); Ueber den Verlauf d. Oxydations vorgänge. Stuttgart (1933).
71. Lewis, «J. chem. Soc.», 1555 (1927); 759 (1929); 58 (1930).
72. Pease R., «J. Am. chem. Soc.», **54**, 1839 (1929).
73. Бах А. Н., Николаев, «Ber.», **64**, 2769 (1931).
74. Damköhler G., «Z. phys. Chem.», **51**, (1943).
75. Медведев С., Алексеева Е., «Ж. О. Х.,» **1**, 1193 (1931).
76. Bodenstein M., «Z. Elektroch.», **19**, 836 (1913); «Z. phys. Chem.», **85**, 329 (1913).
77. Nernst W., «Z. Elektroch.», **24**, 325 (1918).
78. Клузиус К., Цепные реакции (1932), русск. пер. п. ред. акад. Н. Семенова, ОНТИ, 7—8 (1938).
79. Bäckström H., «J. Am. Chem. Soc.», **49**, 1460 (1927).
80. Alyea H., Bäckström H., «J. Am. Chem. Soc.», **51**, 90 (1929).
81. Медведев С., Подъяпольская А., «Ж. Ф. Х.», **13**, 719 (1939).
82. Christiansen J., Kramers., «Z. phys. Chem.», **104**, 451 (1923).

83. Семенов Н., Цепные реакции. Госхимтехиздат (1934).
84. Haber F., Alyea H., «Z. phys. Chem.», **10b**, 193 (1930).
85. Bone W., Hill S., «Proc. Roy. Soc.», **A 129**, 434 (1930).
86. Egerton A., Garris E., «Proc. Roy. Soc.», **A 168**, 1 (1938).
87. Нейман М., Тутакин П., «Изв. А. Н. СССР, хим. сер.», 329 (1938).
88. Ковальский А., Садовников П., Чирков Н., «Ж. Ф. Х.», **4**, (1933).
89. Иванов К., Михельсон А., Наумова В., «Зав. лаб.», **8**, 1236 (1939).
90. Prettre M., Dumanois P., Laffitte P., «Compt. rend.», **191**, 329, 414 (1930).
91. Norrish R., «Proc. Roy. Soc.», **150**, 36 (1935).
92. Ubbelohde A., «Proc. Roy. Soc.», **152**, 354 (1935); «Science of Petroleum», IV, 2946 (1938).
93. Bäckström H., «Z. phys. Chem.», **B 25**, 99 (1934).
94. Нейман М., Добринская А., Гнюбкин В., Механизм образования холодного пламени бутана, Госхимиздат, Москва (1940).
95. Von Elbe G., Lewis B. «J. Am. Chem. Soc.», **59**, 976 (1937); Combustion, flames and explosions of gases, Cambridge (1938).
96. Anderson H., Rollefson G., «J. Am. Chem. Soc.», **63**, 816 (1941).
97. Михайлова М., Нейман М., «Ж. О. Х.», **6**, 521 (1936).
98. Gomberg M. и сотр., «J. Am. Chem. Soc.», **22**, 757 (1900); **39**, 1652 (1917); **44**, 1810 (1922).
99. Schlenk W. и сотр., «Lieb. Ann.», **368**, 295 (1909); **394**, 199 (1912); «Ber.», **43**, 1751, 3541 (1910).
100. Pauling L., The nature of the chemical bond. II Ed. N. Y. (1940).
101. Halford J., Anderson L., «Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.», **19**, 759 (1933).
102. Ziegler K. и сотр., «Ann. Chem.», **504**, 131, 162 (1933); **551**, 213 (1942).
103. Kharasch M. и др. «J. org. Chem.», **2**, 288 (1937).
104. Schönberg A., «Trans. Far. Soc.», **32**, 514 (1936).
105. Чичибабин А., «Ber.», **40**, 1810 (1907).
106. Медведев С., Корицкая О., Алексеева Е., «Ж. Ф. Х.», **17**, 391 (1943).
107. Goldschmidt S., Schmidt W., «Ber.», **55**, 3197 (1922).
108. Paneth F., Hofeditz, «Ber.», **62**, 1335 (1929).
109. Paneth F., Lautsch, «Ber.», **64**, 2702 (1931).
110. Rice F., Glasebrook A., «J. Am. Chem. Soc.», **55**, 4329 (1933), **56**, 2381 (1934).
111. Belchetz L., «Trans. Far. Soc.», **30**, 170 (1934).
112. Rice F., Polly O., «Ind. Eng. Chem.», **27**, N. 8, 915 (1935).
113. Glasebrook A., Pearson., «J. Chem. Soc.», **1777** (1936).
114. Horn, Polanyi M., «Z. phys. Chem.», **B 25**, 151 (1934).
115. Allen F., Brown, «Trans. Far. Soc.», **34**, 463 (1938).
116. Rice F., Rice K., The Aliphatic free radicals, Baltimore (1935); русск. перев. под ред. А. В. Фроста, ОНТИ (1937).
117. Branschede W., Schumacher H., «Z. phys. Chem.; **A 177**, 245 (1936).
118. Maess R., «Oel u. Kohle», **15**, N° 15, 297; N° 16, 321 (1939).
119. Kharasch M. и др., «J. Am. Chem. Soc.», **65**, 15 (1943); «J. org. Chem.», **10**, 386, 394, 401, 406 (1945).
120. Vaughan W., Rust F., Амер. пат. 2396217 (1946).
121. Rieche A., Alkylperoxyde und Ozonide, Dresden (1931).
122. Rieche A., Die Bedeutung der organischen Peroxyde für die chemische Wissenschaft und Technik. Stuttgart (1936).
123. Rieche A., Hitz F., «Ber.», **62**, 218 (1929).
124. Lederle E., Rieche A., «Ber.», **62**, 2573 (1929).
125. Касаточкин В., Перлина С., Аблезова К., «ДАН СССР», **47**, 37 (1945).
126. Erlenmayer H., Gardner H., «Helv. Chim. Acta», **17**, 970 (1934).
127. Penney, Sutherland, Farad. Soc. Discussion on dipole moment, Oxford (1934); «J. Chem. Phys.», **2**, 492 (1934).
128. Куровский Э., Нисенман Л., «Ж. Р. Ф.-Х. О.», **43**, 654 (1911).

129. Gelissen H., Hermans P., «Ber.», **58**, 2396 (1925).
130. Медведев С., Подъяпольская А., «Acta Physicochim. URSS», **2**, 87 (1935).
131. Schmidlin J. Das Triphenylmethyl. Stuttgart (1914).
132. Heck H., Lang S., «Ber.», **75**, 300 (1942).
133. Atherton, Hilditch T., «J. Chem. Soc.», 105 (1944).
134. Wallach O., «Ann. Chem.», **392**, 59 (1912).
135. Прилежаев Н., «Ber», **42**, 4811 (1909); «Ж. Р. Ф.-Х. О.», **42**, 1387 (1910); **34**, 609 (1911); **44**, 613 (1912).
136. Наметкин С., Брюсова, «Ж. Р. Ф.-Х. О.», **57**, 372 (1926).
137. Wieland H., Maier J., «Ber.», **64**, 1205 (1931).
138. Milas N., Surgenor D. «J. Am. Chem. Soc.», **68**, 642 (1946).
139. Иванов К., Савинова В., Михайлова Е., «Ж. О. Х.», **8**, 51, (1938).
140. Любарский Г., Каган М., «Ж. Ф. Х.», **6**, 536 (1935).
141. Staudinger H., «Ber.», **58**, 1088 (1925).
142. Kohler E., Richtmyer N., Hester W., «J. Am. Chem. Soc.», **53**, 210 (1931).
143. Farmer H., Sutton D. «J. Chem. Soc.», 119 (1943).
144. Bolland J., Koch H., «J. Chem. Soc.», 445 (1945).
145. Gunstone F., Hilsdith T., «J. Chem. Soc.», 836 (1945).
146. Mittasch., «Z. angew. Chem.», **41**, 829 (1928).
147. Egerton A., Smith F., Ubbelohde M., «Phyl. Trans. Roy. Soc.», **A 234**, N° 744, 487 (1935).
148. Пипик О., «Изв. АН СССР, сер. хим.», 1907 (1938).
149. Woker G., «Ber.», **47**, 1024 (1914); см. также: Rieche, Die Bedeutung der Peroxyde, S. 13.
150. Tanner E., Brown T., «J. Inst. Petr.», **32**, N° 270, 341 (1946).
151. Hock H., Schrader O., «Brennst.-Chem.», **18**, 6 (1937).
152. Griegee R., Pilz H., Flygare H., «Ber.», **72**, 1799 (1939).
153. Hock H., Lang S., «Ber.», **75 B**, 313 (1942).
154. George P., Walsh A., «Trans. Far. Soc.», **42**, 94 (1946).
155. Artsdalen, «J. chem. Phys.», **10**, 653 (1942).
156. Stephens H., Roduta F., «J. Am. Chem. Soc.», **57**, 2380 (1935).
157. Hock H., Lang S. «Ber.», **77**, 257 (1944).
158. Milas N., Surgenor D., «J. Am. Chem. Soc.», **68**, 205 (1946).
159. Milas N., Surgenor D., «J. Am. Chem. Soc.», **68**, 643 (1946).
160. Hartmann M., Seibert M., «Helv. Chim. Acta», **15**, 1390 (1932).
161. Hock H., Neuwirth A., «Ber.», **72**, 1562 (1939).
162. Helberger J., Rebay A., Fettback H., «Ber.», **72**, 1643 (1939).
163. Cantieni R., «Ber.», **69**, 1101, 1386 (1936).
164. Красовский А., «Ж. О. Х.», **10**, 1094 (1940).
165. Иванов К., Савинова В., Михайлова Е., «Ж. О. Х.», **16**, 65, 1003, 1015 (1946).
166. Hock H., Lang S., «Ber.», **75**, 1051 (1942).
167. Hock H., Lang S., «Ber.», **76**, 1130 (1943).
168. Hock H., Lang S., «Ber.», **76**, 169 (1943).
169. Панютин П., Гиндин Л., «Изв. АН СССР», № 4, 841 (1938).
170. Иванов К., Савинова В., «ДАН СССР», **48**, 32 (1945).
171. Griegee R., «Ber.», **77**, 22 (1944).
172. Huckel W., «Ber.», **58**, 1452 (1925).
173. Наметкин С., Мадаева-Сычева О., «Ber.», **59**, 373 (1926).
174. Huckel W., Blohm M., «Ann. Chem.», **502**, 133 (1933).
175. Зелинский Н., «Ber.», **30**, 1538 (1897).
176. Hickman K., «J. Franklin Inst.», **213**, 119 (1932).
177. Milas N., Surgenor M., Perry L., «J. Am. Chem. Soc.», **68**, 1617 (1946).
178. Landelt-Börnstein., Physikalisch-chemische Tabellen, V. II, 985 (1923).
179. Зелинский Н. Д., «Ber.», **34**, 2878 (1901).
180. Казанский Б., Платэ А., «Ber.», **69**, 1862 (1936).
181. Рамайя К., Щегрова К., «Завод. лаб.», **8**, 404 (1939).

182. Fischer F., Löwenberg K., «Ann. chem.», **494**, 263 (1932).
183. Berthelot M., «Bull. Soc. Ch. France», **36**, 72 (1881).
184. Bruhl J., «Ber.», **28**, 2858 (1895).
185. Brandt L., «Chem. Ztg.», **51**, 981 (1927).
186. Hetzel., «Angew. Chem.», **44**, 388 (1931).
187. Clover A., «J. Am. Chem. Soc.», **44**, 1107 (1922).
188. King, «J. Chem. Soc.», 738 (1929).
189. Milas N., «J. Am. Chem. Soc.», **53**, 223 (1931).
190. Wieland H., Winkler, «Ann. Chem.», **431**, 316 (1923).
191. Jule, Wilson., «Ind. Eng. Chem.», **23**, 1254 (1931).
192. Rieche A., «Angew. Chem.», **44**, 45, 899 (1931).
193. Rieche A., «Angew. Chem.», **49**, *101* (1936).
194. Clover A., «J. Am. Chem. Soc.», **43**, 419 (1921).
195. Radulesco G., «Ann. de l'Office Nat. de Comb. Liq.», **13**, 1071 (1938).
196. Robertson., «J. Soc. Chem. Ind.», **52**, 274 (1933).
197. Morgan, Pickard, «Chem. & Ind.», 421 (1936).
198. Иванов К., Савинова В., Михайлова Е., «ДАН СССР», **25**, 35 (1939).
199. Иванов К., Савинова В., Михайлова Е.— Авторское свидетельство 60098 (34208 от 3/VII 1940). «Вестник изобретательства», № 5 (1941).
200. Steed A., «I. Inst. Petr. Techn.», **16**, 799 (1930).
201. Gullik N., «J. Inst. Petr. Techn.», **17**, 548 (1931).
202. Getman F. «J. Am. Chem. Soc.», **62**, 2179 (1940).
203. Wolffenstein R., «Ber.», **28**, 2265 (1895).
204. Иванов К., Савинова В., Михайлова Е., «ДАН СССР», **25**, 41 (1939).
205. Rieche A., Koch K., «Ber.», **75**, 1016 (1942).
206. Farmer H., Sundralingam A., «J. Chem. Soc.», 121 (1942).
207. Pauling L., «J. Am. Chem. Soc.», **53**, 3225 (1931).
208. Касаточкин В., Котов В., «Журн. техн. физ.», **7**, 1468 (1937).
209. Касаточкин В., «ДАН СССР», **47**, 199 (1945).
210. Казарновский И. Сб. 4. Проблемы кинетики и катализа, 70 (1940).
211. Harris E., «Proc. Roy. Soc.», **A 173**, 126 (1939).
212. Hock H., «Oel u. Kohle», **13**, 697 (1937).
213. Chavanne G., Bode E., «J. Am. Chem. Soc.», **52**, 1609 (1930).
214. Chavanne G., Pahlavouni, Katzenstein, «Bull. Soc. Chim. Belg.», **40**, 626 (1931).
215. Chavanne G., Miller O., «Bull. Soc. Chim. Belg.», **40**, *611* (1931).
216. Rieche A., Meister R., «Ber.», **64**, 2335 (1931).
217. Мамонтова О., Абкин А., Медведев С., «Ж. физ. хим.», **14**, 36 (1940).
218. Rieche A., Meister R., «Ber.», **72**, 1938 (1939).
219. Farmer H., «Trans. Far. Soc.», **42**, N° 286, 233 (1946).
220. Milas N., Surgenor M., «J. Am. Chem. Soc.», **68**, 205 (1946).
221. Milas N., Surgenor M., «J. Am. Chem. Soc.», **68**, 643 (1946).
222. Milas N., Perry L., «J. Am. Chem. Soc.», **68**, 1938 (1946).
223. Иванов К., Савинова В., Жаховская В., «ДАН СССР», **59**, № 4, 703 (1948).
224. Иванов К., Савинова В., «ДАН СССР», **59**, 493 (1948).
225. Bayer A., Villiger V., «Ber.», **33**, 3387 (1900).
226. Иванов К., Савинова В., Жаховская В., «ДАН СССР», **59**, № 5, 905 (1948).
227. Siggia S., «Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.», **19**, 872 (1947).
228. Ewans M., «Trans. Far. Soc.», **42**, № 286, 101 (1946).
229. Weiss J., «Trans. Far. Soc.», **42**, № 286, *116* (1946).
230. Newitt D., Burgoyne J., «Proc. Roy. Soc.», **A 153**, 448 (1936).
231. Ciamician G., Silber P., «Ber.», **45**, 38 (1912).
232. Черножуков Н., Михельсон А., «Нефт. хоз.», № 4 (1946).
233. Теренин А., Фотохимия красителей. Изд. АН СССР, Москва (1947).
234. Березовская Ф., Варфоломеева Е., «Ж. физ. хим.», **14**, 936 (1940).
235. Кастерина Т., Иткина М., Сб. трудов по синтетическим смолам, стр. 156. Гостоптехиздат (1947).

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Г

Д

Ж

З

И

К

Р

С

ОГЛАВЛЕНИЕ

ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Следует читать	По чьей вине
30	3 сверху	H CH, CH, CH$_2$, H CH$_2$ (структурная формула)	H CH—, CH—, CH$_2$, H CH$_2$ (структурная формула)	Типографии
45	1 снизу	главы	книги	Автора
46	11 снизу	H O O H V	H O—O H V	Типографии
58	формула	$H_2C-OO-H$ … $H_3C-CH-CH$	$H_2C-OO-H$ … $H_3C-CH-CH_3$	Изд-ва
59	формула	CH—OO—H	CH—OO—H	Изд-ва
70	5 сверху	>CH—OO—C$_2$ OH	>CH—OO—CH$_2$ OH	Типографии
84	12 сверху	нагрева. С другой стороны	нагрева, а с другой стороны	Автора
109	2 сверху	$C_{10}H_{22}O_2$	$C_{10}H_{22}O_4$	Изд-ва
110	10—11 сверху	*n*-нитрофенилгидразином	*n*-нитрофенилгидразоном	Изд-ва
138	11 снизу	тем же что у	близким к таковому	Автора
161	25—26 сверху	1,4-диметилциклогексан-1	1,4-диметилциклогексан (I)	Изд-ва
170	31 сверху	важен	важный	То же

К. И. Иванов.